

①9 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑫ Offiziell eingetragene Schrift

⑪ DE 33 02 534 A 1

⑤1 Int. Cl. 3:

C07C 93/14

A 61 K 7/13

②1 Aktenzeichen: P 33 02 534.7

②2 Anmeldetag: 26. 1. 83

④3 Offenlegungstag: 4. 8. 83

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1

26.01.82 LU 83900

27.09.82 LU 84391

⑦1 Anmelder:

L'Oreal, 75008 Paris, FR

⑦4 Vertreter:

Reitstötter, J.,

Prof.Dipl.-Ing.-Chem.Dr.phil.Dr.techn.; Kinzebach,
W., Dipl.-Chem. Dr.phil., Pat.-Anw., 8000 München

⑦2 Erfinder:

Bugaut, Andree, 92100 Boulogne, FR; Genet, Alain,
93360 Neuilly-Plaisance, FR

Beitrag zur Erfindung

⑤4 Aminoverbindungen, Verfahren zu deren Herstellung, Färbemittel, die sie enthalten und Verfahren zum Färben von Haaren

Die vorliegende Erfindung betrifft neue 1-(Phenoxy-substituierte)-3-amino-2-propanol-Verbindungen, deren extranukleare Aminogruppe gegebenenfalls substituiert sein kann, und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Die Erfindung betrifft auch Färbemittel für Haare, welche diese neuen Verbindungen enthalten und ein Verfahren zum Färben, welches diese Mittel anwendet.

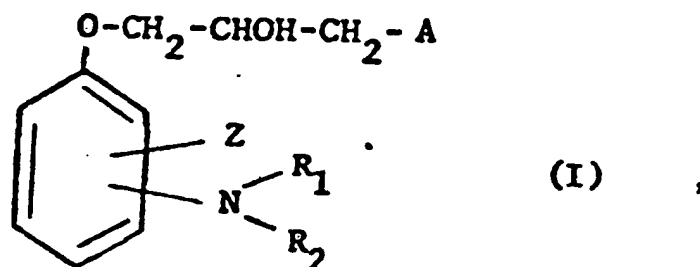
(33 02 534)

M/24 002

- 1 -

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Aminoverbindungen der allgemeinen Formel (I):



und ein entsprechendes Säureadditionssalz,
worin

- Z für NO_2 oder NH_2 steht;

- A für NY oder $\text{N}^{\oplus} \begin{matrix} \text{Y} \\ \text{Y}' \end{matrix} \text{X}^{\ominus}$ steht,

worin Y zwei ^{same or different} gleiche oder verschiedene
Niedrigalkyl- oder Niedrighydroxyalkyl-
^{low carbon}gruppen mit höchstens 4 Kohlen-
stoffatomen bedeutet, wobei diese beiden
Gruppen gegebenenfalls mit dem Stickstoffatom
das sie trägt, einen Morpholin- oder
Piperidin-Heterocyclus bilden, wobei einer
oder beide Substituenten, welche Y bilden,
außerdem für Wasserstoff stehen können,

1

wenn A nur NY bedeutet,

5

und worin Y' eine Niedrigalkylgruppe mit
höchstens 4 Kohlenstoffatomen darstellt und
X für ein Anion steht;

10

$-R_1$ und R_2 , die gleich oder verschieden sein
können, ein Wasserstoffatom, einen Niedrig-
alkyl oder -hydroxyalkylrest mit bis zu 4
Kohlenstoffatomen bedeuten,
wobei folgendes gilt, wenn A für NY steht:

15

1) wenn Z in 4-Stellung am Benzolring steht
und wenn NR_1R_2 in Position 2 steht,
bedeuten R_1 und R_2 beide ein Wasserstoff-
atom,

20

einer der beiden Y-Substituenten steht
nicht für eine Äthylgruppe, wenn der
andere Substituent ein Wasserstoffatom
bedeutet,

25

und die beiden Y-Substituenten bilden
nicht mit dem Stickstoffatom, das sie
trägt, einen Morpholin- oder Piperidin-
Heterocyclus,
und

30

2) wenn einer der beiden Y-Substituenten ein
Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe und
der andere eine Alkylgruppe darstellen,
kann Z nicht in 3-Stellung und
 NR_1R_2 nicht in 2-Stellung stehen,
wobei R_1 für ein Wasserstoffatom steht
und R_2 ein Wasserstoffatom oder eine
Alkylgruppe bedeuten.

35

1

2. Verfahren zur Herstellung der Ver-
5 bindung der Formel (I) nach Anspruch 1 und eines
Säureadditionssalzes davon, worin:

- Z für NO_2 steht;

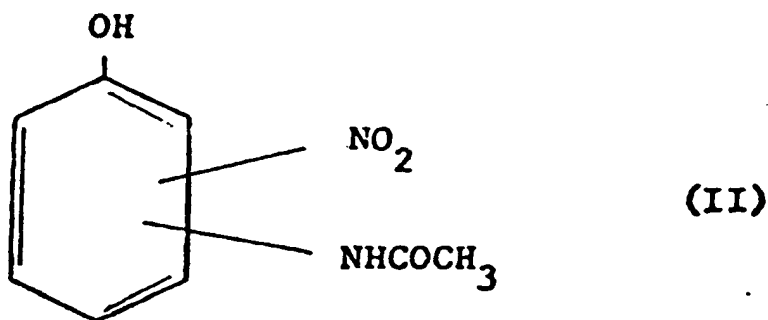
- A die Bedeutung NY hat,

10 worin Y zwei gleiche oder verschiedene Niedrig-
alkyl oder Niederhydroxyalkylgruppen mit
höchstens 4 C-Atomen bedeutet, wobei diese
beiden Gruppen gegebenenfalls mit dem
Stickstoffatom, an das sie gebunden sind,
15 einen Morpholin- oder Piperidin-Heterocyclus
bilden, wobei einer oder beide Y-Substituenten
außerdem Wasserstoff bedeuten können;

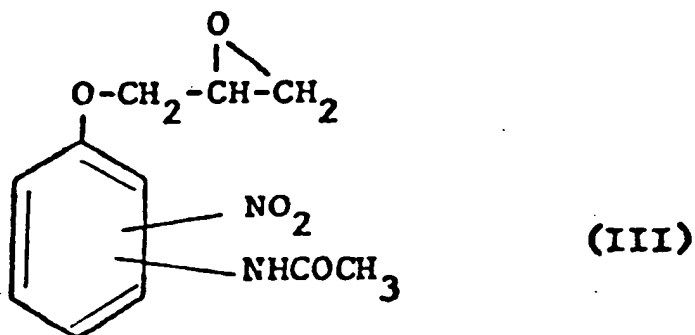
20 - R_1 und R_2 Wasserstoffatome darstellen,
mit der Maßgabe, daß wenn Z in 4-Stellung am
Benzolring und wenn NR_1R_2 in 2-Stellung stehen,
einer der beiden Y-Substituenten
nicht für Äthyl steht, wenn der
25 andere Substituent ein Wasserstoffatom darstellt,
und die beiden Substituenten, welche Y darstellen,
nicht mit dem Stickstoffatom, das sie trägt,
einen Morpholin- oder Piperidinring bilden,

30 gekennzeichnet durch folgende Stufen:

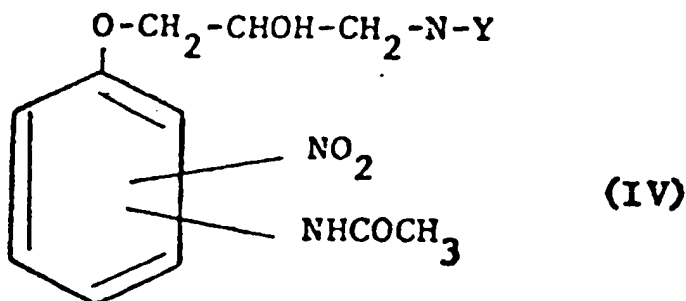
a) man läßt auf die bekannte Verbindung der Formel II:



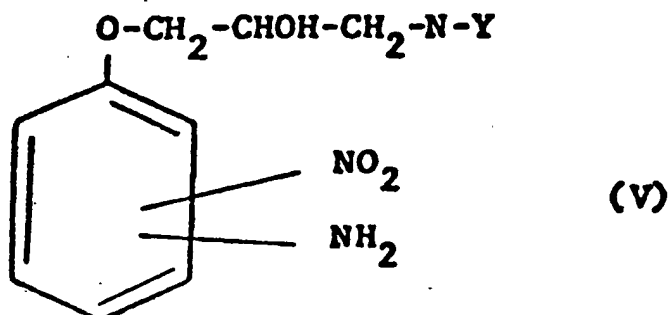
Epichlorhydrin einwirken und erhält die Verbindung der Formel (III):



b) man läßt auf die Verbindung der allgemeinen Formel III ein Amin der Formel HNY einwirken, worin Y die oben angegebene Bedeutung hat, und erhält die Verbindungen der Formel IV:



1
c) auf die Verbindung der allgemeinen Formel IV
läßt man eine starke Säure, wie beispielsweise
5 Chlorwasserstoffsäure, einwirken, und erhält
die Verbindungen der Formel (V):



15 worin Y die oben angegebenen Bedeutungen besitzt.

3. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der
allgemeinen Formel (I) und eines entsprechenden
20 Säuresalzes, worin:

Z für NH_2 steht;

A die Bedeutung NY hat,

25 worin Y zwei gleiche oder verschiedene Niedrig-
alkyl- oder Hydroxyniedrigalkylgruppen mit höchstens
4 C-Atomen bedeuten, wobei diese beiden Gruppen
gegebenenfalls mit dem Stickstoffatom, an das
sie gebunden sind, einen Morpholin- oder
30 Piperidin-Heterocyclus bilden, und einer oder
beide Substituenten, die Y darstellen auch
Wasserstoff bedeuten können,

35 R_1 und R_2 für Wasserstoffatome stehen,
unter dem Vorbehalt, daß wenn Z in 4-Stellung
am Benzolring und $\text{NR}_1 \text{R}_2$ in 2-Stellung sind,
einer der beiden Y-Substituenten

.1

5

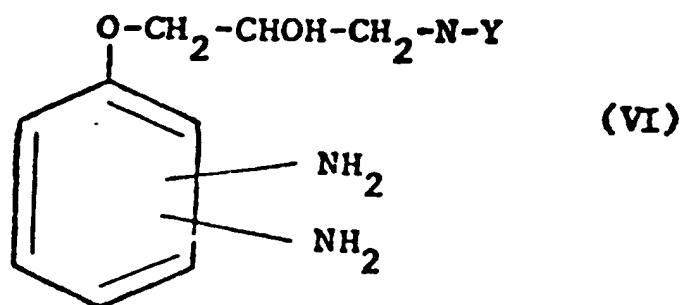
nicht für eine Äthylgruppe steht wenn der andere Substituent ein Wasserstoffatom darstellt, und die beiden Substituenten, welche Y bilden, nicht mit dem Stickstoffatom, das sie trägt, einen Morpholin- oder Piperidinring bilden,

10

dadurch gekennzeichnet, daß man die nach Anspruch 2 erhaltenen Verbindungen einer Reduktion der Nitrogruppe unterwirft, um die Verbindungen der Formel (VI)

15

20



25

zu erhalten,
worin Y die oben angegebenen Bedeutungen besitzt.

30

4. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) und eines entsprechenden Säureadditionssalzes davon, worin:

Z für eine NO_2 -Gruppe steht;

A für NY steht,

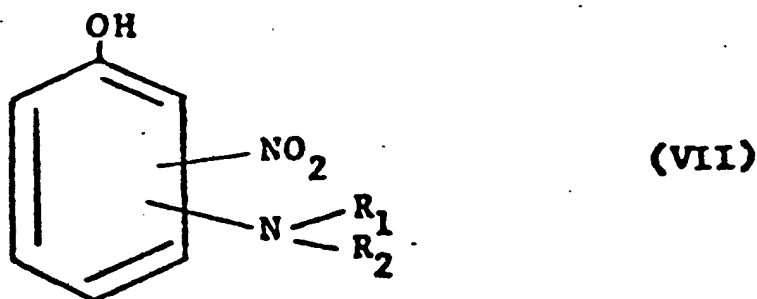
35

worin Y für zwei gleiche oder verschiedene Niedrigalkyl- oder Hydroxyniedrigalkylgruppen steht, welche höchstens 4 Kohlen-

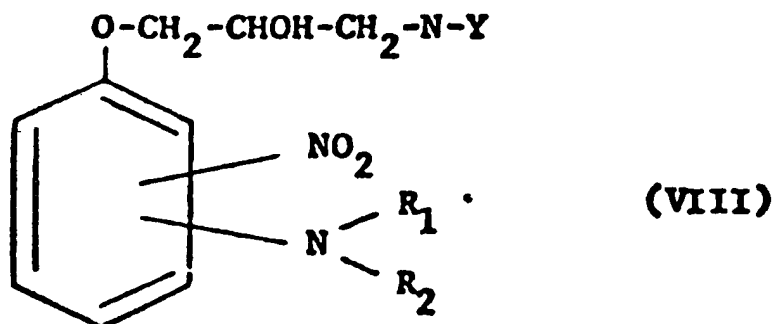
stoffatome enthalten, wobei diese beiden Gruppen gegebenenfalls mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Morpholin- oder Piperidinheterocyclus bilden, und wobei der eine oder beide der Y-Substituenten außerdem Wasserstoff bedeuten können;

R_1 und R_2 die gleich oder verschieden sind, ein Wasserstoffatom oder einen Niedrigalkyl- oder Niedrighydroxyalkylrest mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen darstellen, wobei der Fall, daß $R_1=R_2=H$, ausgeschlossen ist,

dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen der Formel (VII)



mit Epichlorhydrin umgesetzt und die erhaltenen Verbindungen mit einem Amin der Formel HNY, worin Y die weiter oben angegebene Bedeutung besitzt, umgesetzt, um die Verbindung der Formel (VIII)



1

5. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der
5 Formel (I) und eines entsprechenden Säureadditions-
salzes, worin

-Z für eine NH_2 Gruppe steht;

10 -A die Bedeutung NY hat,

worin Y für zwei gleiche oder verschiedene Niedrig-
alkyl- oder Hydroxyniedrigalkylgruppen mit
höchstens 4 Kohlenstoffatomen steht, wobei diese
15 Gruppen gegebenenfalls mit dem Stickstoffatom,
an das sie gebunden sind, einen Morpholin- oder
Piperidin-Heterocyclus bilden, wobei der eine
oder beide Substituenten, aus denen Y besteht,
auch Wasserstoff bedeuten kann,

20

- R_1 und R_2 , die gleich oder verschieden sind, ein
Wasserstoffatom oder einen Niedrigalkyl- oder
Hydroxyniedrigalkylrest mit höchstens 4 Kohlen-
stoffatomen bedeuten,

25

wobei der Fall, daß $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$, ausgeschlossen ist,

dadurch gekennzeichnet, daß man in den gemäß An-
spruch 4 erhaltenen Verbindungen die Nitrogruppe
reduziert.

30

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 oder 5, dadurch
gekennzeichnet, daß die Reduktion der Nitrogruppe
entweder durch Zinkpulver in alkoholischen Medium
35 in Anwesenheit von Ammoniumchlorid, oder durch
katalytische Hydrierung erfolgt.

1
7. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der
Formel (I) und eines entsprechenden Säureadditions-
5 salzes, worin

- Z für eine NH_2 -Gruppe steht,

- A die Bedeutung NY hat,

10 wobei Y für 2 gleiche oder verschiedene
Niedrigalkyl- oder Hydroxyniedrigalkyl-
gruppen steht, welche höchstens 4
Kohlenstoffatome aufweisen, wobei diese
15 Gruppen gegebenenfalls mit dem Stickstoffatom
an das sie gebunden sind einen Morpholin- oder
Piperidin-Heterocyclus bilden;

20 - R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und ein
Wasserstoffatom oder einen Niedrigalkyl-
oder Hydroxyniedrigalkylrest mit höchstens
4 Kohlenstoffatomen bilden, wobei der Fall,
daß $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$, ausgeschlossen ist,

25 dadurch gekennzeichnet, daß man das Verfahren
nach Anspruch 3 durchführt, und bei dem erhaltenen
Produkt der Formel (IV) eine der am Kern stehenden Aminogruppen
substituiert, beispielsweise durch Substitution des
entsprechenden Arylsulfonamids und dieses substituier-
30 te Arylsulfonamid hydrolysiert.

1

8. Verfahren zur Herstellung einer quaternären Verbindung der Formel (I), worin

5

- Z für NO_2 oder NH_2 steht;

- A die Bedeutung $\oplus \text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{Y} \\ \searrow \text{Y}' \end{array} \text{X}^\ominus$ hat,

10

worin Y für 2 gleiche oder verschiedene Niedrigalkyl- oder Niedrighydroxyalkylgruppen, mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen steht, welche gegebenenfalls zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Morpholin- oder Piperidin-Heterocyclus bilden, Y' eine Niedrigalkylgruppe mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen darstellt und X ein Anion bedeutet;

15

20

-R₁ und R₂ welche gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Niedrigalkyl oder Niedrighydroxyalkylrest mit weniger als 4 Kohlenstoffatomen aufweisen,

25

dadurch gekennzeichnet, daß man das (oder die) nuklearen Amin(e) der entsprechenden tertiären Verbindungen acetyliert; anschließend ein Quaternisierungsmittel einwirken läßt und schließlich mittels einer Säure entacetyliert.

30

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Quaternisierungsmittel Methyljodid verwendet.

35

10. Färbemittel für Keratinfasern und insbesondere für Haar,

dadurch gekennzeichnet, daß es in einem geeigneten Träger mindestens eine Verbindung der Formel (I) oder ein entsprechendes Säuresalz davon, umfaßt, worin:

- Z für eine Nitrogruppe steht;

- A die Bedeutungen NY oder $\begin{array}{c} \text{Y}' \\ \text{N}^{\oplus} \diagup \\ \diagdown \text{Y} \end{array} \text{X}^{\ominus}$ umfaßt,

wobei Y zwei gleiche oder verschiedene Niedrigalkyl- oder Niedrighydroxyalkylgruppen mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen umfaßt, wobei diese beiden Gruppen gegebenenfalls mit dem Stickstoffatom, das sie trägt einen Morpholin- oder Piperidinheterocyclus bilden, wobei einer oder beide Y-Substituenten außerdem für Wasserstoff stehen können, wenn A allein für NY steht,

und wobei Y' einen Niedrigalkylrest mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen bedeutet und X für ein Anion steht;

-R₁ und R₂, die gleich oder verschieden sein können, ein Wasserstoffatom oder einen Niedrigalkyl- oder Niedrighydroxyalkylrest mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen darstellen.

1

11. Färbemittel für Keratinfasern und insbesondere für
 5 Haare, dadurch gekennzeichnet, daß es in einem
 geeigneten Träger mindestens eine Verbindung
 der allgemeinen Formel (I) oder ein entsprechendes
 Säureadditionssalz enthält, worin:

10 -Z für eine NH_2 -Gruppe in para- oder ortho-Stellung
 bezogen auf NR_1R_2 steht, und

A, R_1 und R_2 die in Anspruch 10 angegebenen
 Bedeutungen besitzen.

15

12. Mittel nach einem der Ansprüche 10 oder 11,
 dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der
 Formel I in dem Mittel in einer Konzentration
 20 von 0,001 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamt-
 gewicht des Mittels, enthalten sind.

13. Färbemittel für Keratinfasern und insbesondere
 25 für Haare, welches in einem geeigneten Träger
 mindestens eine Oxydationsbase enthält,

dadurch gekennzeichnet, daß es außerdem mindestens
 eine Verbindung der Formel (I) oder ein ent-
 30 sprechendes Säuresalz davon enthält, wobei

-Z für eine NH_2 -Gruppe in meta-Stellung zu
 NR_1R_2 steht,

35

- A die Bedeutungen NY oder $\text{N}^{\oplus} \begin{array}{l} \diagup \text{Y} \\ \diagdown \text{Y}' \end{array} \text{X}^{\ominus}$ hat;

1

worin Y für zwei gleiche oder verschiedene Niedrigalkyl oder Niedrighydroxyalkylgruppen mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen steht, wobei diese beiden Gruppen gegebenenfalls mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Morpholin- oder Piperidinheterocyclus bilden, wobei einer oder beide Y-Substituenten darüber hinaus für Wasserstoff stehen können, wenn A allein NY bedeutet, Y' eine Niedrigalkyl-Substituentengruppe mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen und Y ein Anion bedeuten;

10

15

- R_1 und R_2 , die gleich oder verschieden sein können, für ein Wasserstoffatom oder einen Niedrigalkyl- oder Niedrighydroxyalkylrest mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen stehen,

20

wobei, wenn A für NY steht, und wenn Z in 4 Stellung am Benzolring und NR_1R_2 in 2-Stellung sind, R_1 und R_2 beide ein Wasserstoffatom bedeuten, einer der beiden Y-Substituenten

25

keine Äthylgruppe darstellt, wenn der andere Substituent ein Wasserstoffatom darstellt, und die beiden Substituenten, welche Y darstellen, nicht mit dem Stickstoffatom, das sie trägt, einen Morpholin- oder Piperidin-Heterocyclus bilden.

30

14. Mittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel I in dem Mittel in einer Konzentration zwischen etwa 0,001 und 2,5 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten sind.

35

1

15. Mittel nach einem der Ansprüche 10 bis 14,
5 dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine
Oxydationsbase, ausgewählt unter den p-Phenyl-
diaminen, p-Aminophenolen oder den heterocyclischen
Basen, enthält.

10

16. Mittel nach einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch
gekennzeichnet, daß es mindestens einen Kuppler,
ausgewählt unter Resorcin, Brenzkatechin, 2-Methyl-
resorcin, 2-Äthyl-resorcin, m-Aminophenol,
15 2-Methyl-5-amino-phenol, 2-Methyl-N-(β -hydroxy-
äthyl)-5-amino-phenol, 6-Hydroxy-benzomorpholin,
2,6-Dimethyl-3-acetylamino-phenol, 2-Methyl-
5-carbäthoxyamino-phenol, 2-Methoxy-5-carbäthoxy-
amino-phenol, 2-Methyl-5-ureido-phenol, 2,4-Diamino-
20 phenoxy-äthanol, 2,4-Diamino-anisol, 2,6-Dimethyl-
m-phenylendiamin, (2-Amino-4-N-methylamino)-phenoxy-
äthanol, (2,4-Diamino)-phenyl - β -methoxyäthyl-
äther, (2,4-Diamino)-phenyl- β -mesylaminoäthyläther,
2-N-Carbamyl-methylamino-4-amino-anisol,
25 3-Amino-4-methoxy-phenol, α -Naphthol, 2,6-Diamino-
pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin,
1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, (2-Amino-4-N- β -
hydroxyäthylamino)-phenyl- β -hydroxypropyläther
enthält.

30

17. Mittel nach einem der Ansprüche 10 bis 16, dadurch
gekennzeichnet, daß es o-Phenylendiamine und
o-Aminophenole, gegebenenfalls am Ring od r an
den Aminfunktionen substituiert, oder auch
35 o-Diphenol enthält.

1

18. Mittel nach einem der Ansprüche 10 bis 17,
dadurch gekennzeichnet, daß es Farbstoffvorläufer
der Benzolreihe enthält, welche am Kern mindestens
3 Substituenten, ausgewählt unter Hydroxy-,
Methoxy- oder Aminogruppen aufweisen.

10

19. Mittel nach einem der Ansprüche 10 bis 18, dadurch
gekennzeichnet, daß es Chinonfarbstoffe enthält.

15

20. Mittel nach einem der Ansprüche 10 bis 19,
dadurch gekennzeichnet, daß es Indoaniline, Indo-
phenole, Indamine oder deren Leucoderivate,
enthält.

20

21. Mittel nach einem der Ansprüche 10 bis 20,
dadurch gekennzeichnet, daß es Azofarbstoffe,
Anthrachinonfarbstoffe oder Nitrofarbstoffe der
Benzolreihe enthält.

25

22. Mittel nach einem der Ansprüche 10 bis 21,
dadurch gekennzeichnet, daß sein pH zwischen
5 und 11,5 liegt.

30

23. Mittel nach einem der Ansprüche 10 bis 22,
dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein
Hilfsmittel, ausgewählt unter Penetrationsmitteln,
grenzflächenaktiven Mitteln, Verdickungsmitteln,
Antioxydantien, Alkalisierungs- oder Ansäuerungs-

35

1

5 mitteln, Parfums, Sequestriermitteln, filmbildenden
Produkten, Pflegemitteln, Lösungsmitteln und
Antioxydantien enthält.

10 24. Mittel nach einem der Ansprüche 11 bis 23,
dadurch gekennzeichnet, daß es zum Zeitpunkt der
Anwendung ein Oxydationsmittel enthält.

15 25. Mittel nach einem der Ansprüche 10 bis 24,
dadurch gekennzeichnet, daß es in Form einer
Flüssigkeit, als Creme, Gel oder Aerosol vorliegt.

20 26. Verfahren zum Färben von Haaren,
dadurch gekennzeichnet, daß man ein
Mittel gemäß einem der Ansprüche 10, 24 oder 25
auf das Haar 10 bis 45 Minuten ein-
wirken läßt, spült, gegebenenfalls wäscht und
erneut spült und trocknet.

25

27. Verfahren nach Anspruch 26, bei dem das verwendete
Färbemittel mindestens eine Oxydationsbase
enthält,
dadurch gekennzeichnet, daß man zum Zeitpunkt der
30 Anwendung dem verwendeten Färbemittel eine aus-
reichende Menge Oxydationsmittel zusetzt.

35

3302534

28.01.83
PROF. DR. DR. J. REITSTÖTTER ... DR. WERNER KINZEBACH
DR. ING. WOLFRAM BÜNTE (1958-1978)

- 12

REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER
FACH 780, D-8000 MÜNCHEN 43

PATENTANWÄLTE
ZUGELASSENE VERTRETER BEIM
EUROPÄISCHEN PATENTAMT
EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

TELEFON: (089) 2 71 65 83
TELEX: 08215208 ISAR D
BAUERSTRASSE 22, D-8000 MÜNCHEN 40

VNR: 104 523

München, 26. Januar 1983.

UNSERE AKTE: M/24 003
OUR REF:

REF:

L'OREAL
14, rue Royale
F-75008 P a r i s

Aminoverbindungen, Verfahren zu deren Herstellung,
Färbemittel, die sie enthalten und Verfahren
zum Färben von Haaren

- 1 -

1

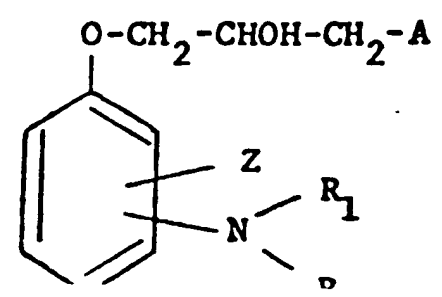
- 16 -

5

- 10 Die vorliegende Erfindung betrifft neue 1-(Phenoxy-
substituierte)-3-amino-2-propanol-verbindungen,
deren extra-nukleare Aminogruppe gegebenenfalls
substituiert sein kann, und ein Verfahren zu
ihrer Herstellung. Die Erfindung betrifft auch
15 Färbemittel für Haare, welche diese neuen Verbindungen
enthalten und ein Verfahren zum Färben, welches diese
Mittel anwendet.

- Die Erfindung schlägt eine neue Klasse von Ver-
20 bindungen vor, welche in Haarfärbemitteln verwendet
werden können, und die starke lichtechte Färbungen
mit guter Resistenz gegen Witterungseinflüsse
und Waschen liefern. Die Erfindung hat außerdem
zum Ziel, eine neue Klasse von Verbindungen vorzu-
25 schlagen, welche sehr unschädlich sind und auch
bezüglich Mutagenität zufriedenstellend sind.

- 30 Die vorliegende Erfindung betrifft Amino-Verbindungen
der allgemeinen Formel (I) und entsprechende Säure-
salze:



(I)

35

- 7 -

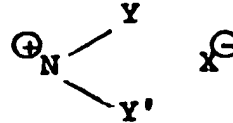
- 13 -

1
worin:

5

- Z für NO_2 oder NH_2 steht;

-A die Bedeutung NY oder die Gruppe
hat, wobei



10

Y zwei gleiche oder verschiedene Niedrigalkyl-
oder Hydroxyniedrigalkyl-gruppen
bedeutet, welche höchstens 4 Kohlenstoffatome
aufweisen, wobei diese beiden Gruppen gegebenen-
falls mit dem Stickstoffatom, an das sie
gebunden sind, einen Morpholin- oder Piperidin-
heterocyclus bilden, einer oder beide
Y-Substituenten außerdem Wasser-
stoff bedeuten kann, wenn A allein für NY steht,
Y' eine Niedrigalkylgruppe mit
höchstens 4 Kohlenstoffatomen und X für ein
Anion stehen;

20

- R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und ein
Wasserstoffatom oder einen Niedrigalkyl- oder
Hydroxyniedrigalkylrest mit höchstens 4
Kohlenstoffatomen bedeuten,

25

unter dem Vorbehalt, daß wenn A für NY steht,

30

1) wenn Z in 4-Stellung am Benzolring und
 NR_1R_2 in 2-Stellung sind, R_1 und R_2 beide
ein Wasserstoffatom bedeuten, einer der
beiden Y-Substituenten
keine Äthylgruppe bedeutet wenn der andere
Substituent ein Wasserstoffatom bedeutet,
und die beiden Y-Substituenten

35

mit dem Stickstoffatom, an das sie

1

5

10

15

- gebunden sind, einen Morpholin- oder Piperidin-Heterocyclus bilden, und
- 2) wenn einer der beiden Y-Substituenten für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe steht und, der andere eine Alkylgruppe bedeuten kann, Z nicht in 3-Stellung und NR_1R_2 nicht in 2-Stellung stehen, R_1 ein Wasserstoffatom und R_2 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe bedeuten.
- X kann vorzugsweise ein Halogenatom, insbesondere Chlor sein.

20

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I und von entsprechenden Säureadditionssalzen, worin:

25

- Z für NO_2 oder NH_2 steht,
- A die Bedeutung NY hat,

30

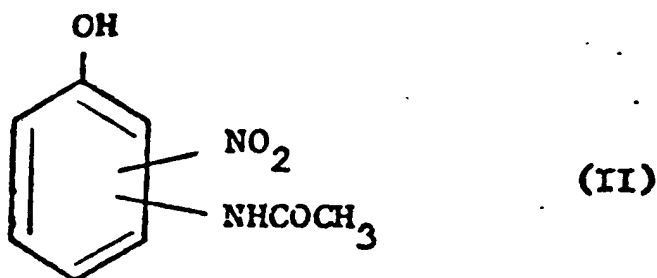
wobei Y für zwei gleiche oder verschiedene Niedrigalkyl- oder Hydroxyniedrigalkylgruppen mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen steht, wobei diese beiden Gruppen gegebenenfalls mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Morpholin- oder Piperidin-Heterocyclus bilden, wobei einer der Y-Substituenten außerdem Wasserstoff sein kann;

35

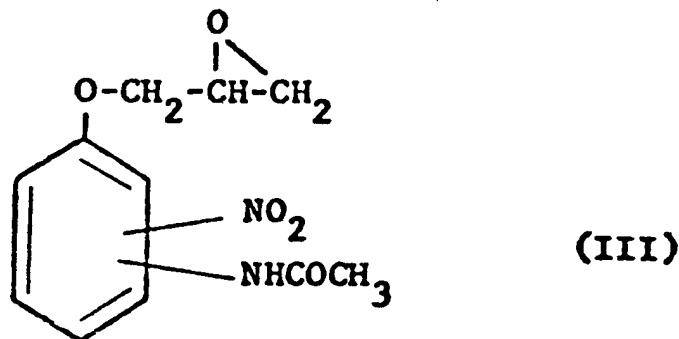
- 1 - 21 -

- 1 - R_1 und R_2 für Wasserstoffatome stehen, vorausgesetzt
 daß Z in 4-Stellung am Benzolring und
 NR_1R_2 in 2-Stellung stehen, einer der
 Y-Substituenten nicht für eine
 5 Äthylgruppe steht während der andere Substituent
 für ein Wasserstoffatom steht, und die beiden
 Substituenten, die Y bilden mit dem Stickstoff-
 atom, das sie trägt, keinen Morpholin- oder
 Piperidinring bilden, gekennzeichnet durch folgende
 0 Stufen:

- a) man läßt auf die bekannte Verbindung der Formel
 II:



Epichlorhydrin einwirken, und erhält die Ver-
 bindung der Formel III:

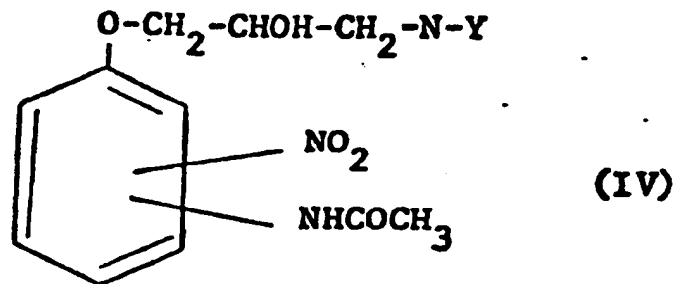


1

5

- b) man läßt auf die Verbindung der Formel III ein Amin der Formel HNY einwirken, worin Y die oben angegebenen Bedeutungen besitzt, und erhält die Verbindungen der Formel IV:

10

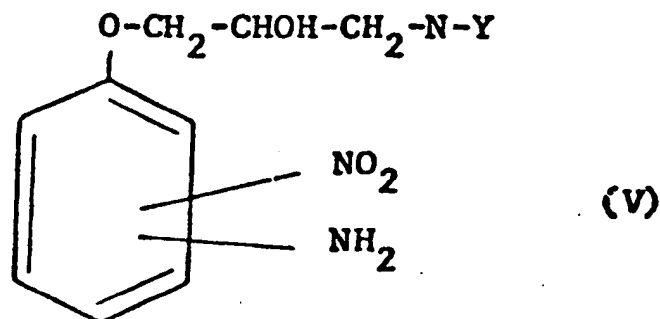


15

20

- c) man läßt auf die Verbindungen der Formel IV eine starke Säure, wie Chlorwasserstoffsäure, einwirken, und erhält die Verbindungen der Formel V:

25



und

30

35

- d) um gegebenenfalls zu den Verbindungen der Formel I zu gelangen, worin Z für NH₂ steht, führt man eine Reduktion durch, beispielsweise mit Zinkpulver in alkoholischem Medium in Gegenwart von Ammoniumchlorid, oder durch katalytische Hydrierung, wobei man Palladium auf Kohlenstoff als Katalysator.

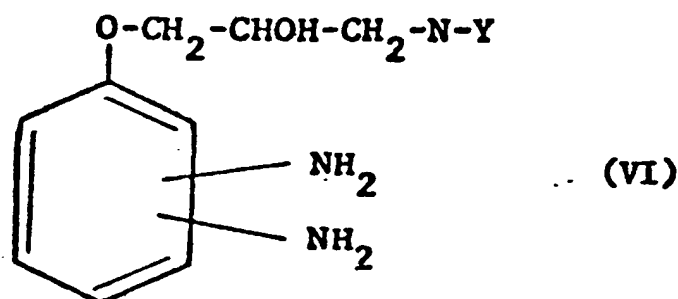
- 6 -

- 23 -

1

6

verwenden kann, und erhält die Verbindungen der Formel VI:



10

15

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I und der entsprechenden Säuresalze, worin:

20

- Z für NO_2 oder NH_2 steht,

- A die Bedeutung NY hat,

25

wobei Y zwei gleiche oder verschiedene Niedrigalkyl- oder Hydroxyniedrigalkylgruppen mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen aufweist, wobei diese beiden Gruppen gegebenenfalls zusammen mit dem Stickstoffatom das sie trägt, einen Morpholin- oder Piperidin-Heterocyclus bildet, und einer oder beide Substituenten welche Y bilden außerdem für Wasserstoff stehen können;

30

35

- R_1 und R_2 die gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Alkyl- oder Niedrighydroxyalkylrest bilden, der höchstens 4 Kohlenstoffatome trägt, der Fall daß

- 7 -

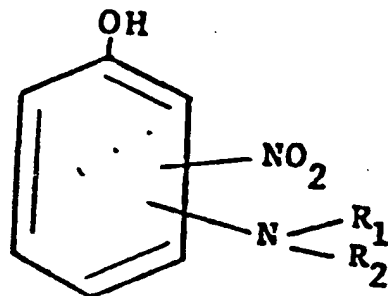
- 24 -

1

5

$R_1 = R_2 = H$ ausgeschlossen,
wobei man in diesem Verfahren als Ausgangs-
produkt Verbindungen der allgemeinen Formel VII:

10

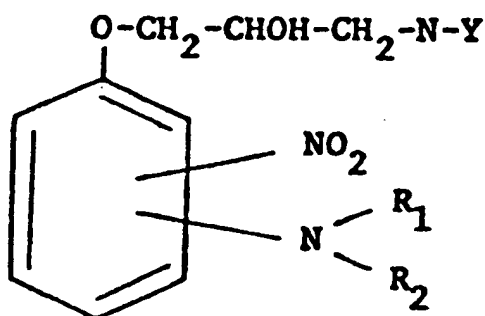


(VII)

15

verwendet, worin R_1 und R_2 die vorstehend
angegebenen Bedeutungen besitzen, und nach und
nach die in den Stufen a) und b) wie oben aufge-
führt, erwähnten Reaktionen durchführt, um
ein Produkt der Formel VIII zu erhalten:

20



25

(VIII)

30

worin Y , R_1 und R_2 die oben angegebenen Be-
deutungen besitzt, und wenn man eine Verbindung
der Formel I erhalten will, oder ein entsprechen-
des Säuresalz, worin Z für NH_2 steht, und A die
Bedeutung NY hat, man die Verbindungen der
Formel VIII reduziert, wie oben für Stufe d)
angegeben.

35

5 Wenn keiner der Y-Substituenten ein Wasserstoffatom
ist, kann man ein Herstellungsverfahren anwenden,
bei dem man von Verbindungen der Formel II ausgeht,
die Stufen a), b), c) und d) durchführt, dann eine
10 der am Ring befindlichen Aminogruppen der Ver-
bindungen der Formel VI ersetzt, z.B. in dem
man das entsprechende Arylsulfonamid substituiert
und dieses substituierte Arylsulfonamid sauer
hydrolysiert.

15 Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren
zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I),
worin:

20 - Z für NO_2 oder NH_2 steht,

- A die Bedeutung $\text{N}^{\oplus} \begin{matrix} \text{Y} \\ \text{Y}' \end{matrix} \text{X}^{\ominus}$ hat,

wobei Y für zwei gleiche oder verschiedene
Niedrigalkyl- oder Hydroxyniedrigalkyl-

25 gruppen steht, welche höchstens
4 Kohlenstoffatome aufweisen, wobei diese beiden
Gruppenebenenfalls zusammen mit dem Stickstoff-
atom, and das sie gebunden sind, einen Morpholin-
oder Piperidin-Heterocyclus bilden,
30 Y' für eine Niedrigalkylgruppe mit bis zu 4 Kohlen-
stoffatomen steht, und
X ein Anion bedeutet;

35 - R_1 und R_2 , die gleich oder verschieden sind, ein
Wasserstoffatom oder einen Niedrigalkyl- oder
Niedrighydroxyalkylrest, mit höchstens 4
Kohlenstoffatomen bedeuten,

1

5

wobei man die am Ring b findlichen Aminfunktionen der entsprechenden tertiären Verbindung durch Acetylierung schützt, und dann ein Quaternisierungsmittel einwirken läßt. Schließlich entacetyliert man durch Einwirkung einer Säure und gegebenenfalls kann man gleichzeitig das Quaternisierungsanion austauschen.

10

15

Für den Fall daß Z für eine Nitrogruppe steht, sind die Verbindungen der Formel I Direktfarbstoffe, die zum Färben von Keratinfasern, und insbesondere von Haaren, brauchbar sind. Man hat festgestellt, daß diese Verbindungen in den üblicherweise zum Haarfärben verwendeten Lösungsmitteln gut löslich sind. Man kann sie dabei in ausreichend hoher Konzentration verwenden und der Keratinfaser eine kräftige, gut egalisierende Färbung verleihen. Die erhaltene Färbung ist sehr lichtecht und hat gute Witterungsstabilität. Außerdem sind entsprechende Haarfärbungen völlig unschädlich.

20

Die Erfindung betrifft deshalb ebenfalls ein Mittel zum Färben von Keratinfasern

25

und insbesondere von Haaren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es in einem kosmetischen Träger mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) oder ein Säureadditionssalz davon enthält, worin:

30

- Z für eine Nitrogruppe steht;

- A für NY oder $\text{N}^{\oplus} \begin{array}{l} \diagup \text{Y} \\ \diagdown \text{Y}' \end{array} \text{X}^{\ominus}$ steht,

35

wobei Y für zwei gleiche oder verschiedene Niedrigalkyl oder Niedrighydroxyalkylgruppen mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen steht und diese beiden

1

27

5

Gruppen gegebenenfalls mit dem Stickstoffatom,
das sie trägt, einen Morpholin- oder Piperidin-
ring bilden, wobei einer oder beide Y-Substi-
tuenten außerdem für Wasserstoff stehen können,
wenn A allein NY bedeutet,
Y' steht für eine Niedrigalkylgruppe mit höchstens
4 Kohlenstoffatomen und
X bedeutet ein Anion;

10

15

R_1 und R_2 die gleich oder verschieden sein können,
ein Wasserstoffatom oder einen Niedrigalkyl-
oder Hydroxyniedrigalkylrest mit höchstens 4
Kohlenstoffatomen bedeuten.

20

Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthält das
erfindungsgemäße Färbemittel 0,001 % bis 4 Gew.-%
mindestens einer Verbindung der Formel (I).

25

Wenn Z für eine NH_2 -Gruppe steht, sind die Verbindungen
der Formel I entweder Oxydationsbasen, nämlich wenn es
sich um para- oder ortho-Diamine handelt, oder es sind
Kuppler, die zusammen mit den Oxydationsbasen verwendet
werden sollen, nämlich wenn es sich um m-Diamine handelt.

30

Wenn die Verbindung der Formel I eine Oxydationsbase
ist, betrifft die Erfindung auch ein Färbemittel
für Keratinfasern, insbesondere für Haare,
welches in einem geeigneten Träger mindestens
eine Verbindung der Formel I, oder ein entsprechendes
Säuresalz enthält, worin:

35

1

- Z für eine NH_2 -Gruppe steht,

5

- A die Bedeutung NY oder $\text{N}^{\oplus} \begin{array}{l} \diagup \text{Y} \\ \diagdown \text{Y}' \end{array} \text{X}^{\ominus}$ hat,

10

wobei Y für zwei gleiche oder verschiedene
Niedrigalkyl- oder Hydroxyniedrigalkylgruppen
mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen steht,
wobei diese beiden Gruppen gegebenenfalls mit
dem Stickstoffatom, and das sie gebunden sind,
einen Morpholin- oder Piperidin-Heterocyclus
bilden, wobei der eine oder beide Y-Substituenten
außerdem Wasserstoff bedeuten können, wenn

15

A nur für NY steht,

Y' steht für eine Niedrigalkylgruppe mit
höchstens 4 Kohlenstoffatomen und

X bedeutet ein Anion;

20

und

-R₁ und R₂, die gleich oder verschieden sein können,
bedeuten ein Wasserstoffatom oder einen Niedrig-
alkyl- oder Niederhydroxyalkylrest mit
höchstens 4 Kohlenstoffatomen.

25

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird die
Verbindung der Formel I in einer Menge zwischen
0,001 und 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht
des Mittels, verwendet.

30

Ist die Verbindung der Formel I ein m-Phenylendiamin,
so betrifft die Erfindung auch Färbemittel für
Keratinfasern, und insbesondere für Haare, welche
in einem geeigneten Träger mindestens eine
Oxydationsbase enthalten, und dadurch gekennzeichnet sind,

35

- 12 -

29.

1

5

daß sie darüber hinaus mindestens eine Verbindung der Formel I oder ein entsprechendes Säuresalz davon enthalten, wobei:

- Z für eine NH_2 -Gruppe steht,

10

- A die Bedeutungen NY oder $\begin{array}{c} \text{Y} \\ \text{N}^+ \diagup \quad \diagdown \text{Y}' \\ \text{X}^- \end{array}$ aufweist,

wobei

15

Y für zwei gleiche oder verschiedene Niedrigalkyl oder Niedrighydroxyalkylgruppen mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen steht, wobei diese beiden Gruppen gegebenenfalls mit dem Stickstoffatom, das sie trägt, einen Morpholin- oder Piperidin-Heterocyclus bilden, oder einer oder beide Y-Substituenten außerdem Wasserstoff bedeuten können, wenn A nur für NY steht,

20

Y' eine Niedrigalkylgruppe mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen bedeutet und X für ein Anion steht;

25

- R_1 und R_2 , die gleich oder verschieden sein können, und ein Wasserstoffatom oder einen Hydroxyniedrigalkylrest mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen bedeuten,

30

Wobei, wenn A für NY steht, und wenn Z in 4 Stellung am Benzolring und wenn NR_1R_2 in 2-Stellung davon ist,

R_1 und R_2 beide für ein Wasserstoffatom stehen, wobei einer der Y-Substituenten eine Äthyl-

35

gruppe darstellt, wenn der andere Substituent Wasserstoff darstellt, und beide Y-Substituenten mit dem Stickstoffatom an das sie

1

5

gebunden sind, einen Morpholin- oder Piperidin-heterocyclus bilden.

10

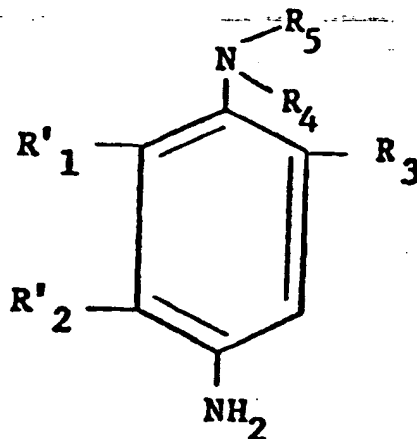
Die Verbindung der Formel I wird vorzugsweise in einer Menge zwischen 0,001 % und 2,5 %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel können außer den Verbindungen der Formel I noch Oxydationsbasen enthalten, wie:

15

A) Paraphenylendiamine der allgemeinen Formel IX

20



(IX)

25

30

oder deren entsprechende Säureadditionssalze, worin R'_1 , R'_2 und R_3 gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einen Alkoxyrest mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen oder einen Halogenrest stehen;

35

worin R_4 und R_5 , die gleich oder verschieden sind, ein Wasserstoffatom, einen Alkyl-, Hydroxyalkyl-, Alkoxyalkylrest, worin die Alkoxygruppe 1 oder 2 Kohlenstoffatome bedeutet,

- 14 -

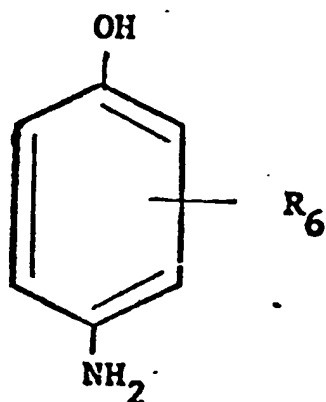
- 31 -

Carbamylalkyl-, Alkylsulfonamidoalkyl-, Acetyl-
aminoalkyl-, Ureidoalkyl-, Carbäthoxyaminoalkyl-,
Aminoalkyl-, Monoalkylaminoalkyl-,
Dialkylaminoalkyl-, Piperidinoalkyl-, Morpholino-
alkyl-Rest bedeuten,

wobei die Alkylgruppen von R_4 und R_5 1 bis 4
Kohlenstoffatome aufweisen,

oder R_4 und R_5 bilden zusammen mit dem Stickstoff-
atom, an das sie gebunden sind, eine Piperidino-
oder Morpholino-Gruppe, unter der Bedingung
daß R'_1 und R_3 für ein Wasserstoffatom stehen
wenn R_4 und R_5 nicht Wasserstoff bedeuten;
oder

B) die p-Aminophenole der allgemeinen Formel X



(X)

oder deren Säuresalze, wobei in dieser Formel
 R_6 für ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest
mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Halogen-
atom, wie beispielsweise Chlor oder Brom, steht.

C) Heterocyclische Basen, wie 2,5-Diaminopyridin,
3-Methyl-7-amino-benzomorpholin, 5-Aminoindol.

1

5

Die erfindungsgemäßen Färbemittel können außer den Verbindungen der Formel I noch folgende Produkte enthalten:

1) Wenn das Mittel mindestens eine Oxydationsbase enthält, so umfaßt das Mittel mindestens einen Kuppler, ausgewählt unter Resorcin, Brenzkatechin, 2-Methyl-resorcin, 2-Äthyl-resorcin, m-Aminophenol, 2-Methyl-5-amino-phenol, 2-Methyl-5-N-(β -hydroxy-äthyl)-amino-phenol, 6-Hydroxy-benzomorpholin, 2,6-Dimethyl-3-acetyl-amino-phenol, 2-Methyl-5-carbäthoxy-amino-phenol, 2-Methoxy-5-carbäthoxy-amino-phenol, 2-Methyl-5-ureido-phenol, 2,4-Diamino-phenoxyäthanol, 2,4-Diamino-anisol, 2,6-Dimethyl-m-phenylendiamin, (2-Amino-4-N-methylamino)-phenoxyäthanol, (2,4-Diamino)-phenyl- β -Methoxyäthyläther, (2,4-Diamino)-phenyl- β -Mesylaminoäthyläther, 2-N-Carbamylmethylamino-4-amino-anisol, 3-Amino-4-methoxy-phenol, α -Naphthol, 2,6-Diamino-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-Dimethoxy-pyridin, 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, (2-Amino-4-N- β -hydroxyäthylamino) phenyl- β -hydroxypropyl-äther;

2) Orthophenylendiamine und Orthoaminophenole welche gegebenenfalls Substituenten am Ring oder an den Aminfunktionen tragen, oder auch o-Diphenol; diese Produkte können durch komplexe Oxydationsmechanismen zu neuen farbigen Verbindungen führen, sei dies durch Cyclisation mit sich selbst oder durch Einwirken auf p-Phenylendiamine;

35

1

- 8) Farbstoffvorläufer der Benzolreihe, welche am
Kern mindestens drei Substituenten aufweisen,
5 ausgewählt unter Hydroxy-, Methoxy- oder Aminogruppen,
wie 2,6-Diamino-hydrochlorid-dihydrochlorid,
2,6-Diamino-4-N,N-bis-(äthyl)-amino-phenol-trihydrochlorid,
2,4-Diamino-phenol-dihydrochlorid, 1,2,4-Trihydroxy-
benzol, 2,3,5-Trihydroxy-toluol oder 4-Methoxy-
10 2-amino-N-(β-hydroxyäthyl)-anilin;
- 4) Chinonfarbstoffe, wie 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon,
5-Hydroxy-1,4-naphthochinon, 2-(4'-Dihydroxyäthyl-
amino)-anilino - 5-N'-β-hydroxyäthylamino-1,4-
15 benzochinon;
- 5) Indoaniline, Indophenole oder Indamine oder
deren Leukoderivate, wie 4,4'-Dihydroxy-2-amino-
5-methyl-diphenylamin, 4,4'-Dihydroxy-2-N-(β-hydroxy-
20 äthyl)-amino-5-methyl-2'-chlor-diphenylamin,
2,4-Diamino-4-hydroxy-5-methyl-diphenylamin,
2,4-Dihydroxy-4'-N-(β-methoxyäthyl)-amino-diphenyl-
amin, 2,4-Dihydroxy-5-methyl-4'-N-(β-methoxyäthyl)-
amino-diphenylamin;
25
- 6) Direktfarbstoffe aus der Reihe der Azofarbstoffe,
der Anthrachoninfarbstoffe und der Nitrofarbstoffe
der Benzolreihe, wie 2-Amino-3-nitro-phenol, 1-Amino-
2-nitro-4-N-β-hydroxyäthylamino-5-methyl-benzol,
30 1-N,N-bis-(β-Hydroxyäthyl) amino-3-nitro-4-N'-methyl-
amino-benzol, 1-N,N-(methyl-β-hydroxyäthyl)-amino-
3-nitro-4-N'-(β-hydroxyäthyl)-amino-benzol,
1-N,N-(Methyl-β-hydroxyäthyl)-amino-3-nitro-
4 -N'-methylamino-benzol, 3-Nitro-4-N-(β-hydroxy-
35 äthyl) amino-phenol, (3-Nitro-4-amino)-phenoxyäthanol,
3-Nitro-4-N-(β-hydroxyäthyl)-aminoanisol,

1

5

(3-Nitro-4-N-methylamino) phenoxyäthanol,
3-N-Methylamino-4-nitro-phenoxyäthanol,
(3-Nitro-4-N- β -amino-äthylamino) phenoxyäthanol,
2-N-(β -Hydroxyäthyl) amino-5-nitro-anisol,
1,4,5,8-Tetramino-anthrachinon;

10

7) diverse Adjuvantien, wie Wasser, Penetrationsmittel, grenzflächenaktive Mittel, Verdickungsmittel, Antioxydantien, alkalisch oder sauer machende Mittel, Parfums, Sequestriermittel, filmbildende Mittel und Pflegemittel.

15

20

25

Der pH der erfindungsgemäßen Färbemittel liegt zwischen 5 und 11,5. Zu den alkalisch machenden Mitteln, die verwendet werden können, gehören Ammoniak, Alkylamine, wie Äthylamin oder Triäthylamin, Alkanolamine, wie Mono-, Di- oder Triäthanolamin, Alkyl-alkanolamine, wie Methyl-diäthanoamin, Natrium- oder Kaliumhydroxyde, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumcarbonat. Zu den sauer machenden Mitteln, die verwendet werden können, gehören Milchsäure, Essigsäure, Weinsäure und Phosphorsäure.

30

Man kann den erfindungsgemäßen Mitteln auch wasserlösliche grenzflächenaktive Mittel, anionische, kationische, nicht-ionische, amphothere oder deren Mischungen zusetzen.

35

Zu den besonders gern verwendeten grenzflächenaktiven Mitteln gehören Alkylbenzolsulfonate, Alkyl-naphthalin-sulfonate, Sulfate, Äthersulfate, und Sulfonate von Fettalkoholen, quaternäre Ammoniumsalze, wie Trimethylcetyl-Ammoniumbromid,

1

Cetyl-pyridiniumbromid, Fettsäurediäthanolamide oder auch polyoxyäthylenierte oder polyglycerinierte Säuren, Alkohole oder Alkylphenole. Vorzugsweise sind die grenzflächenaktiven Mittel in den erfindungsgemäßen Mitteln in einer Menge von etwa 0,5 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise von 4 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten.

10

Man kann dem erfindungsgemäßen Mittel auch organische Lösungsmittel zugeben, wie beispielsweise Äthanol, Isopropanol, Glycerin, Glycole und deren Äther, wie 2-Butoxy-äthanol, Äthylenglycol, Propylenglycol, Diäthylenglycol-monoäthyläther und -monomethyläther, und analoge Lösungsmittel. Die Lösungsmittel können in dem Mittel in einem Prozentsatz von 1 bis 40 Gew.-%, und vorzugsweise, von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten sein.

20

Die Verdickungsmittel, welche erfindungsgemäß zugesetzt werden können, sind vorteilhaft ausgewählt unter Natriumalginat, Gummi-arabicum, Cellulosederivaten, wie Methylcellulose, Hydroxyäthylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Carboxymethylcellulosenatriumsalz und Acrylsäurepolymerisaten; man kann auch anorganische Verdickungsmittel, wie Bentonit, verwenden.

25

Vorzugsweise sind die Verdickungsmittel in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, und besonders vorteilhaft in einer Menge von 0,5 bis 3 Gew.-%, enthalten.

30

35

Die Antioxydantien, die man dem Mittel zugeben kann,
5 sind vorteilhafterweise ausgewählt unter Natrium-
sulfit, Thioglycolsäure, Mercaptobernsteinsäure,
Natriumbisulfit, Ascorbinsäure und Hydrochinon.
Diese Antioxydantien können in dem Mittel in
einer Menge von 0,05 bis 1,5 Gew.-%, bezogen
10 auf das Gesamtgewicht des Mittels, vorliegen.

Wenn das erfindungsgemäße Färbemittel eine Oxydations-
base enthält, so sind zum Zeitpunkt der Anwendung
Oxydationsmittel, wie Wasserstoffperoxyd, Harnstoff-
15 peroxyd und Persalze, wie Ammoniumpersulfat, enthalten.

Das erfindungsgemäße Färbemittel kann als Flüssigkeit,
Creme, Gel, Aerosol oder in jeder anderen Form
vorliegen, um Keratinfasern zu färben.
20

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein neues
Verfahren zum Färben von Haar, bei dem man das
oben definierte Mittel 10 bis 45 Minuten auf das Haar
einwirken läßt, spült, gegebenenfalls wäscht und
25 erneut spült, und das Haar anschließend trocknet.

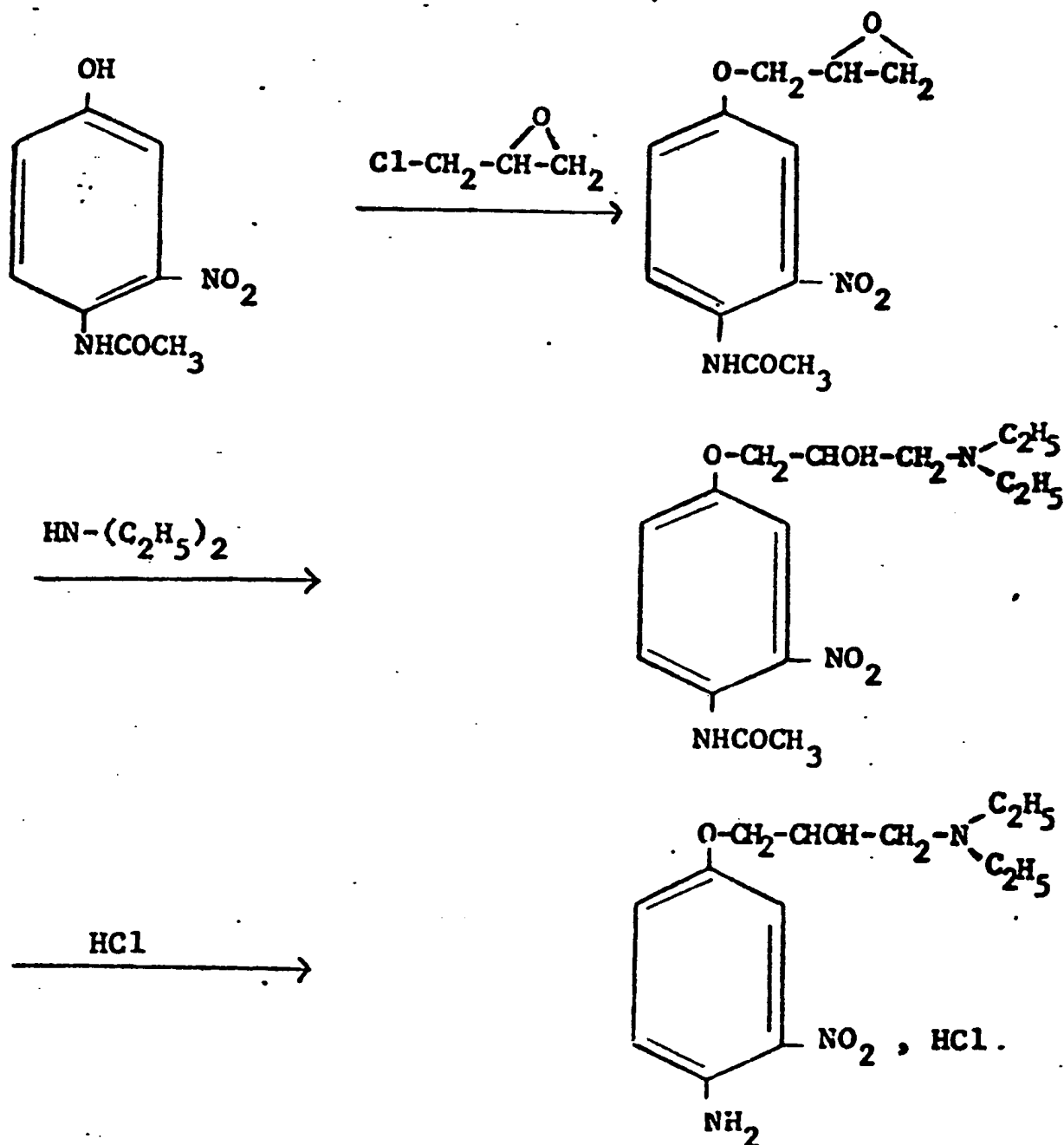
Falls das verwendete Färbemittel mindestens eine
Oxydationsbase enthält, wird das Mittel kurz vor
der Anwendung mit einer ausreichenden Menge
30 Oxydantien vermischt.

Um die Erfindung näher zu veranschaulichen, werden
35 nachstehend rein beispielhaft einige Ausführungs-
formen aufgeführt.

1

Beispiel 1

5 Herstellung des 1-[(3'-Nitro-4'-amino)phenoxy]-3-N,N-diäthylamino-2-propanol



1

Erste Stufe:

5 Herstellung des 1-[(3'-Nitro-4'-acetylamino)phenoxy]-
2,3-epoxy-propan

10 Zu einer Lösung von 73,7 g (0,376 Mol) 3-Nitro-4-
acetylamino-phenol in 375 ml einer 1,1 N Natronlösung
gibt man bei Umgebungstemperatur 150 ml Epichlorhydrin.
Man läßt die Reaktionsmischung bei Umgebungs-
temperatur unter kräftigem Rühren 48 Stunden stehen,
dann saugt man das erwartete. ausgefallene Produkt
15 ab. Nach dem Trocknen im Vakuum und
Umkristallisation aus Benzol schmilzt dieses Produkt
bei 123 °C.

20

Analyse	Berechnet für: $C_{11} H_{12} N_2 O_5$	gefunden:
C%	52,38	52,32
H%	4,80	4,77
N%	11,11	11,06
O%	31,72	31,57

25

30 Zweite Stufe

Herstellung des 1-[(3'-Nitro-4'-acetylamino)phenoxy]-
3-N,N-diäthylamino-2-propanol

35 Man erhitzt während 3 Stunden 50,4 g (0,2 Mol)
1-[(3'-Nitro-4'-acetylamino)phenoxy]-2,3-epoxy-propan
in 146 g Diäthylamin und 50 ml absolutem Alkohol
am Rückfluß.

28.01.83

- 22 -

- 39.

1

5

Man zieht den Alkohol und das Diäthylamin im Vakuum ab. Das zurückbleibende Öl kristallisiert langsam. Nach Umkristallisation aus Cyclohexan erhält man 58 g des gewünschten Produkts, welches bei 77 °C schmilzt.

10

Es hat folgende Analysenergebnisse:

15

Analyse	berechnet für: C ₁₅ H ₂₃ N ₃ O ₅	gefunden
C%	55,37	55,40
H%	7,13	7,18
N%	12,92	12,86
O%	24,59	24,78

20

Dritte Stufe

25

Herstellung des 1-[(3'-Nitro-4'-amino)phenoxy]-3-N,N-diäthylamino-2-propanol-hydrochlorid.

30

Man erhitzt 30 Minuten im siedenden Wasserbad 49,7 g (0,152 Mol) 1-[(3'-Nitro-4'-acetylamino)phenoxy]-3-N,N-diäthylamino-2-propanol in 100 ml Chlorwasserstoffsäure (d = 1,18). Nachdem man das Reaktionsmedium mit Ammoniak auf pH 6 eingestellt hat, kristallisiert die Monochlorhydrat von 1-[(3'-Nitro-4'-amino)phenoxy]-3-N,N-diäthylamino-2-propanol aus.

35

Man saugt es ab, wäscht es mit ein wenig Alkohol bei 80°, kristallisiert aus einer wässrig-äthanolisch n Mischung um und trocknet im Vakuum. Es schmilzt bei 178 °C.

1

Das erhaltene Produkt hat folgende Analysenergebnisse:

5

Analyse	berechnet für: $C_{13}H_{21}N_3O_4, HCl$	gefunden
C%	48,82	48,65
H%	6,93	6,90
N%	13,14	12,90
O%	20,01	20,17
Cl%	11,09	10,96

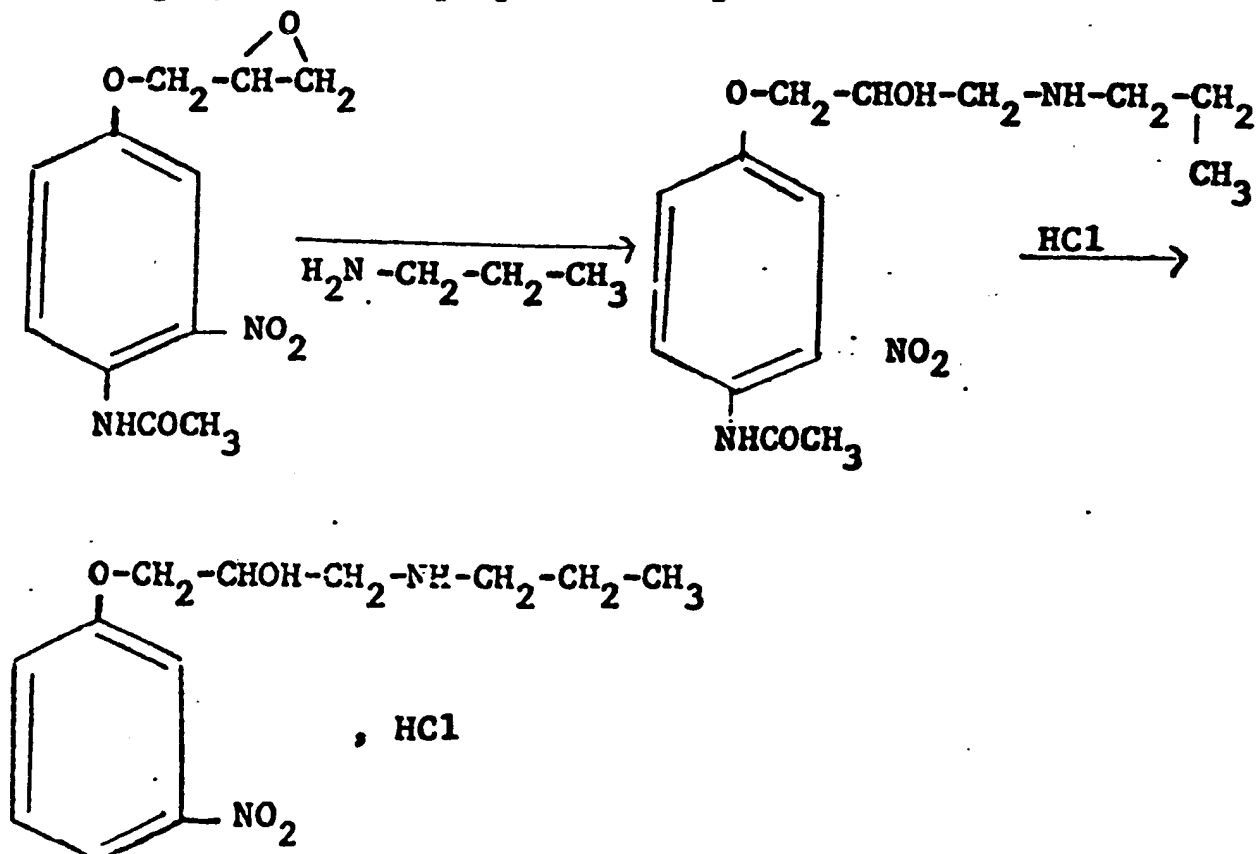
10

15

Beispiel 2

Herstellung des 1-[(3'-Nitro-4'-amino)phenoxy]-3-N-propylamino-2-propanol-monohydrochlorids

20



1

Erste Stufe

- 5 Herstellung von 1-[(3'-Nitro-4'-acetylamino)phenoxy]-3-N-propylamino-2-propanol:

Man gibt 5,0 g (0,02 Mol) 1-[(3'-Nitro-4'-acetylamino)-
 10 phenoxy]-2,3-epoxy-propan, erhalten nach Stufe 1 des
 Beispiels 1 in 25 ml n-Propylamin und erhitzt die
 Mischung dann während 3 Stunden auf 45 °C. Anschließend
 gießt man das Reaktionsmedium in 100 g Eiswasser,
 saugt ab und wäscht das ausgefallene Produkt mit Was-
 15 ser. Nach Trocknen im Vakuum und Umkristallisation
 aus einer Benzol-Äthylacetat-Mischung schmilzt das
 Produkt bei 146 °C.

20

25

Analyse	berechnet für: C ₁₄ H ₂₁ N ₃ O ₅	gefunden:
C%	54,01	54,00
H%	6,80	6,86
N%	13,50	13,36
O%	25,70	25,88

Zweite Stufe

- 30 Herstellung des Monohydrochlorids von 1-[(3'-Nitro-4'-amino)phenoxy]-3-N-propylamino-2-propanol

Man erhitzt 30 Minuten lang unter Rühren im siedenden
 Wasserbad 2,5 g (0,008 Mol) 1-[(3'-Nitro-4'-acetyl-
 35 amino)phenoxy]-3-N-propylamino-2-propanol in 7 ml
 chlorwasserstoffsäure (d = 1,18). Die abgekühlte

1

5

Reaktionsmischung versetzt man dann mit Ammoniak von 22 °C bis zu einem pH von 5. Das Monohydrochlorid des gewünschten Produkts fällt aus. Man saugt es ab, wäscht es bei 80 °C mit ein wenig Alkohol und kristallisiert dann aus einer wässrig-äthanolischen Mischung um. Es schmilzt bei 224 °C.

10

Das erhaltene Produkt entspricht folgender Analyse:

15

Analyse	berechnet für: $C_{12} H_{19} N_3 O_4, HCl$	gefunden
C%	47,14	47,24
H%	6,59	6,57
N%	13,74	13,75
O%	20,93	20,76
Cl%	11,60	11,55

20

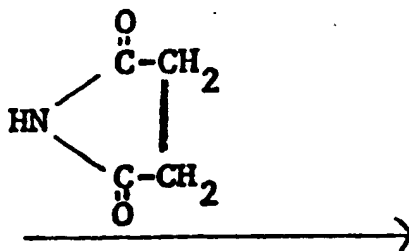
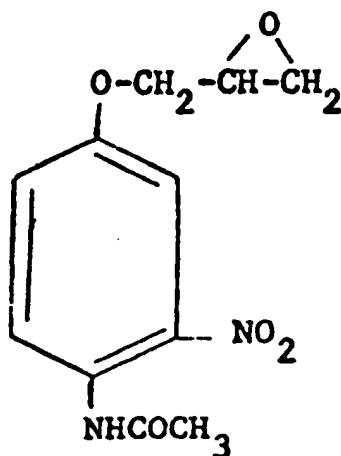
Beispiel 3

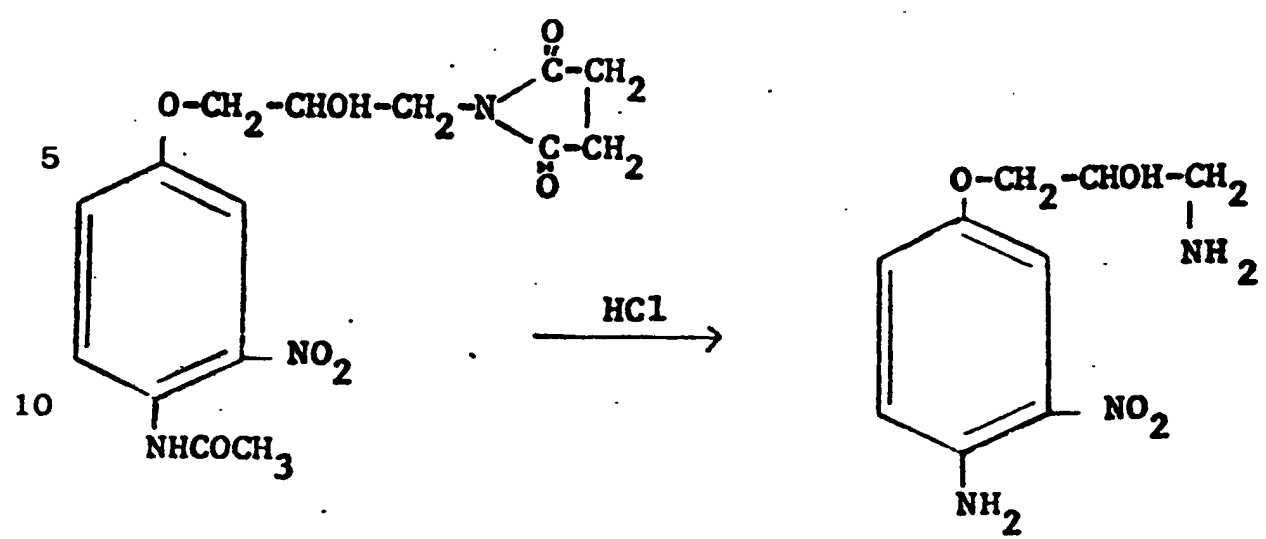
25

Herstellung von 1-[(3'-Nitro-4'-amino)phenoxy]-3-amino-2-propanol

30

35





Erste Stufe

Herstellung von 1-[(3'-Nitro-4'-acetylamino)phenoxy]-3-bernsteinsäure-2-propanol

50,4 g (0,2 Mol) 1-[(3'-Nitro-4'-acetylamino)phenoxy]-2,3-epoxypropan (hergestellt nach Stufe 1 von Beispiel 1) gibt man in 150 ml absolutes Äthanol, das mit 12 Tropfen Pyridin versetzt ist. Man gibt 23,7 g (0,24 Mol) Succinimid zu und erhitzt die Mischung 5 Stunden, 30 Minuten am Rückfluß. Durch das Abkühlen kristallisiert das gewünschte Produkt aus. Man saugt es ab und wäscht es mit ein wenig Alkohol. Nach Umkristallisation aus Alkohol und Trocknen im Vakuum schmilzt es bei 154 °C.

Das erhaltene Produkt hat folgende Analysenwerte:

Analyse	berechnet für: C ₁₅ H ₁₇ N ₃ O ₇	gefunden:
C%	51,28	51,34
H%	4,88	4,95
N%	11,96	11,86
O%	31,83	31,84

1

Zweit Stufe

5. Herstellung von 1-[(3'-Nitro-4'-amino)-phenoxy]-3-amino-2-propanol

10 50,9 g (0,145 Mol) des Succinimido-Derivats, erhalten nach der ersten Stufe, gibt man in 100 ml Alkohol von 96 °, der mit 250 ml Chlorwasserstoffsäure (d=1,18) versetzt ist. Nachdem man 14 Stunden am Rückfluß erhitzt hat, wird die Reaktionsmischung abgekühlt und mit Aceton versetzt. Das gewünschte Produkt fällt in Form des Hydrochlorids aus. Dieses Hydrochlorid wird 15 in 70 ml Wasser aufgenommen. Durch alkalisch machen mit Hilfe einer 10 N NatronlaugeLösung fällt man das 1-[(3'-Nitro-4'-amino)phenoxy]-3-amino-2-propanol in Form eines Öles aus, welches rasch kristallisiert. Nach Umkristallisation aus Alkohol schmilzt das 20 Produkt bei 124 °C.

Das Produkt hat folgende Analyse:

25

30

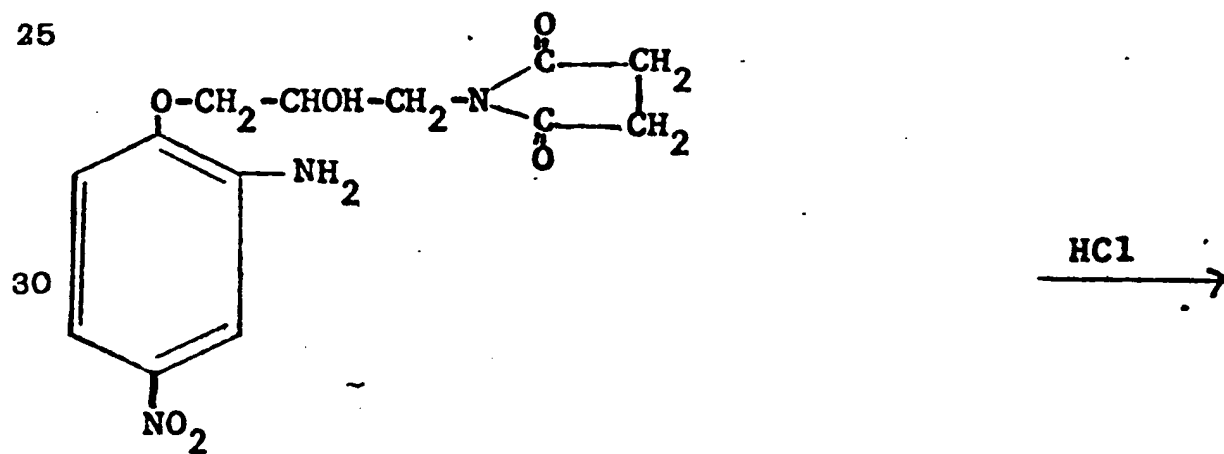
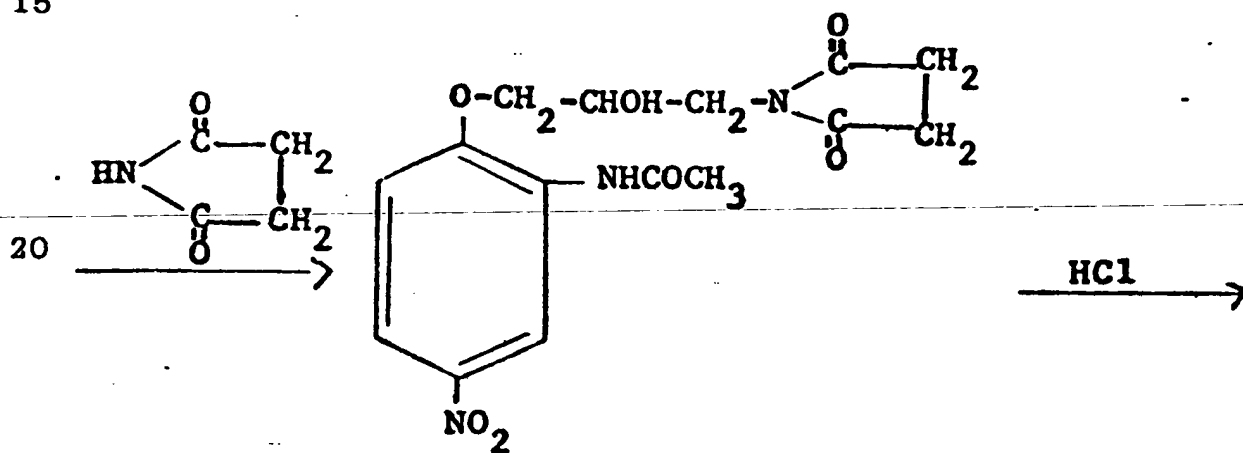
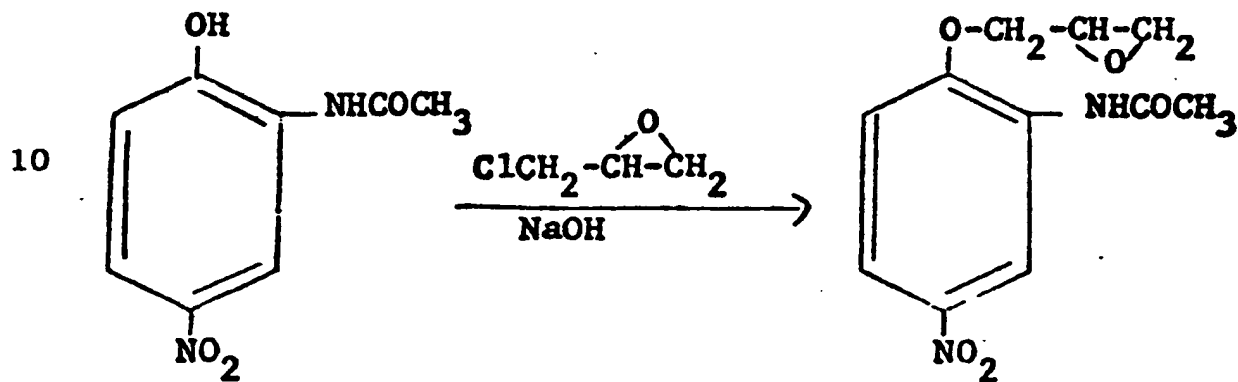
Analyse	berechnet für: C ₉ H ₁₃ N ₃ O ₄	gefunden:
C%	47,57	47,54
H%	5,77	5,73
N%	18,49	18,36
O%	28,17	28,18

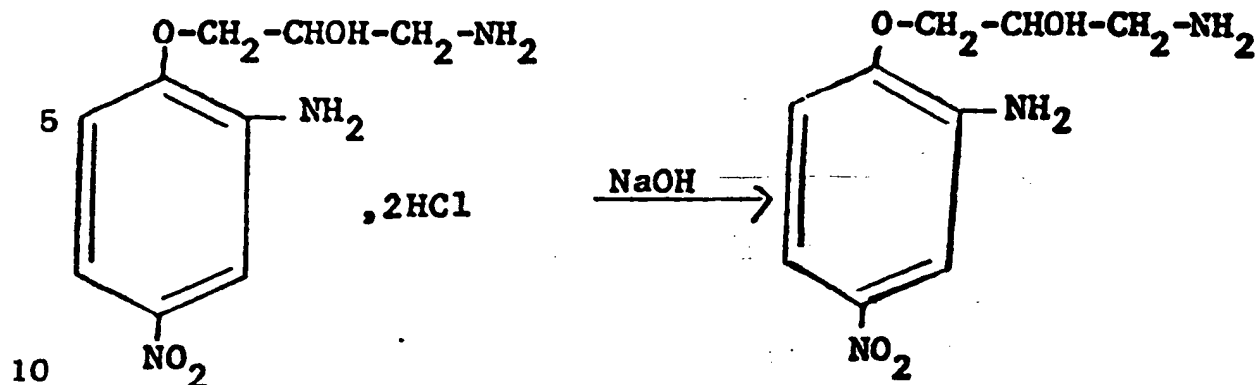
35

1

Beispiel 4

- 5 Herstellung von 1-[(2'-Amino-4'-nitro)phenoxy]-3-amino-2-propanol





Erste Stufe

Herstellung von 1-[(2'-Acetylamino-4'-nitro)phenoxy]-
2,3-epoxy-propan

Zu einer Lösung von 392 g (2 Mol) 2-Acetylamino-4-nitro-phenol in 2 Litern einer 1,1 N Natronlauge-lösung gibt man 1,6 l Epichlorhydrin und läßt

die Reaktionsmischung 96 Stunden lang unter kräftigem Rühren stehen. Man saugt ab und wäscht mit Wasser 282 g des gewünschten Produkts, welches ausgefallen ist. Dieses Produkt enthält 20 % eines Nebenprodukts, nämlich 1,3-bis-[(2'-Acetylamino-4'-nitro)phenoxy]-2-propanol (Schmelzpunkt bei 233 °C), welches aus einer bis-Kondensation eines Moles Epichlorhydrin mit zwei Molen 2-Acetylamino-4-nitro-phenol resultiert. Trotzdem wird es unverändert in der zweiten Stufe benutzt, wo das Nebenprodukt leicht entfernt werden kann.

Zweite Stufe

Herstellung von 1-[(2'-Acetylamino-4'-nitro)phenoxy]-3-succinimido-2-propanol.

100 g des nach der vorstehenden Stufe erhaltenen Produkts gibt man in 500 ml Äthanol von 95 °C.

1

Man gibt 51,5 g (0,52 Mol) Succinimid und 2,5 ml
Pyridin zu und erhitzt die Mischung zum Rückfluß,
5 wobei man während 2 Stunden rührt. Die alkoholische
Lösung wird siedend filtriert, um das erwartete,
in der Hitze in Alkohol unlösliche Produkt abzu-
trennen. Man erhält 60 g 1-[(2'-Acetylamino-4'-nitro)-
phenoxy]-3-succinimido-2-propanol in praktisch reinen
10 Zustand. Dieses Produkt schmilzt nach Umkristallisation
in Alkohol bei 184 °C.

Das Produkt hat folgende Analysenwerte:

15

Analyse	berechnet für:- C ₁₅ H ₁₇ N ₃ O ₇	gefunden:
C%	51,28	51,15
H%	4,84	4,87
N%	11,96	11,86
O%	31,91	32,15

20

25

Die Mutterlaugen des Reaktionsmediums enthalten ein
wenig Succinimido-Derivat und 1,3-[(2'-
Acetylamino-4'-nitro)-phenoxy]-2-propanol.

30

35

1

Dritte Stufe

5

Herstellung von 1-[(2'-Amino-4'-nitro)phenoxy]-3-succinimido-2-propanol

10 2 g (0,0057 Mol) 1-[(2'-Acetylamino-4'-nitro)phenoxy]-3-succinimido-2-propanol, erhalten in der zweiten Stufe, werden unter Rühren eine Stunde lang im siedenden Wasserbad in 10 ml Chlorwasserstoffsäure (d = 1,18) erhitzt. Nach dem Abkühlen, Verdünnen und alkalisch machen der Reaktionsmischung fällt das
15 gewünschte Produkt aus. Man saugt es ab, wäscht es mit Wasser und kristallisiert aus Äthanol um. Es schmilzt bei 200 °C.

Das gewünschte Produkt hat folgende Analysenwerte:

20

Analyse	berechnet für: C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₆	gefunden
C%	50,48	50,47
H%	4,85	4,87
N%	13,59	13,58
O%	31,07	30,94

25

30

Vierte Stufe

Herstellung von 1-[(2'-Amino-4'-nitro)phenoxy]-3-Amino-2-propanol

35

7,9 g (0,0256 Mol) des in der vorhergehenden Stufe hergestellten Succinimidoderivats werden 8 Stunden

1

5

10

unter Rühren in 40 ml Chlorwasserstoffsäure ($d = 1,18$) am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsmediums saugt man das gewünschte Produkt ab, welches in Form des Dihydrochlorids auskristallisiert ist. Man löst dieses Dihydrochlorid in 175 ml Wasser und mit Hilfe einer NatronlaugeLösung stellt man den pH auf 9 ein. Man saugt das gewünschte Produkt ab, welches ausgefallen ist. Nach Waschen mit Wasser und Umkristallisation aus Alkohol schmilzt das Produkt bei 159°C .

Das erhaltene Produkt hat folgende Analysenwerte:

15

Analyse	berechnet für: $\text{C}_9 \text{H}_{13} \text{N}_3 \text{O}_4$	gefunden
C%	47,58	47,57
H%	5,73	5,75
N%	18,50	18,56
O%	28,19	28,16

20

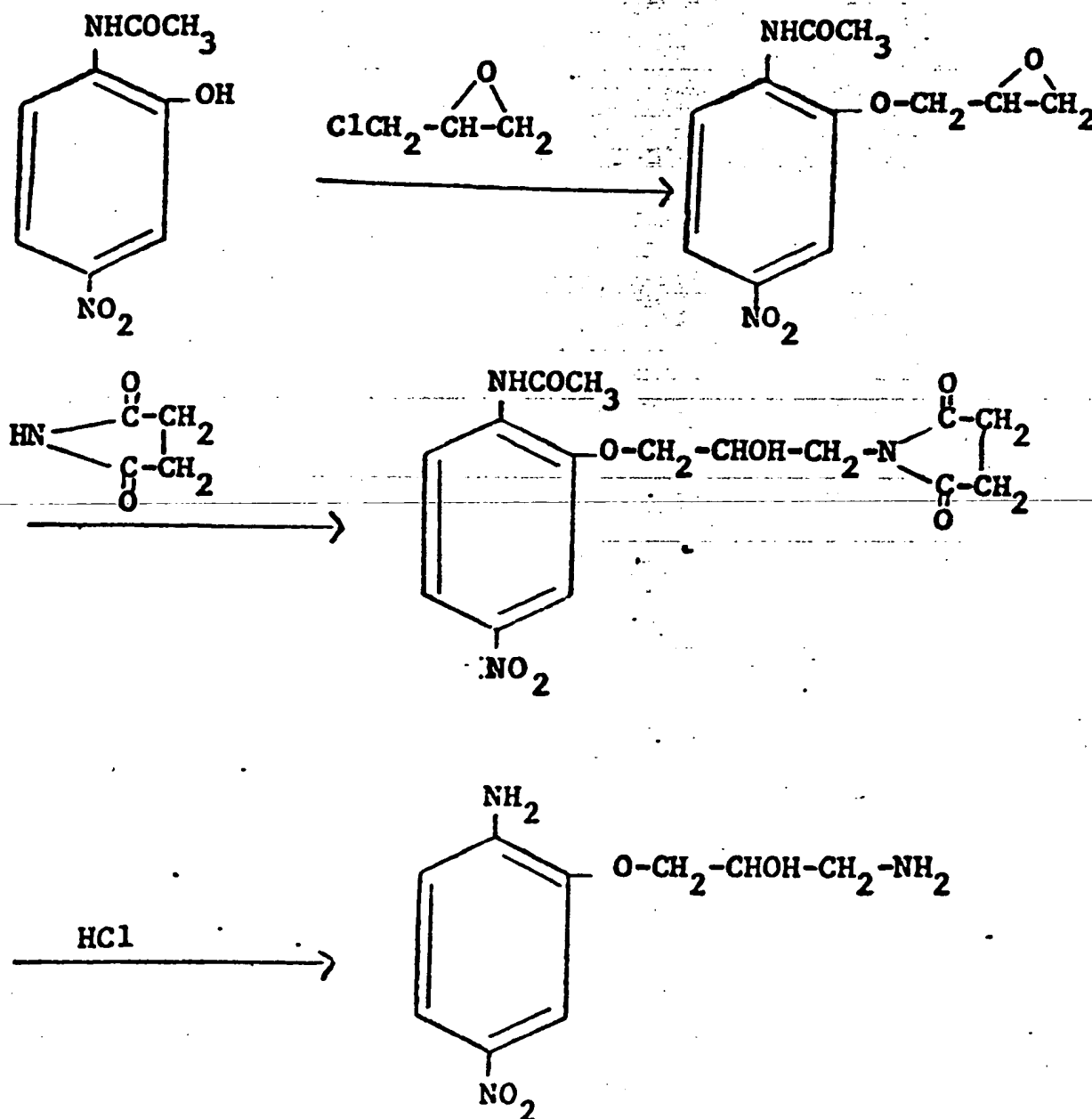
25

30

35

Beispiel 5

- 5 Herstellung von 1-[(2'-Amino-5'-nitro)phenoxy]-3-amino-2-propanol



1

Erste Stufe5 Herstellung von 1-[(2'-Acetylamino-5'-nitro)phenoxy]-
2,3-epoxy-propan

Man löst 73,7 g (0,376 Mol) 2-Acetylamino-5-nitro-phenol
in 375 ml einer 1,1 N NatronlaugeLösung und gibt dann
10 300 ml Epichlorhydrin zu. Man läßt die Reaktionsmischung
96 Stunden bei 20 °C unter kräftigem Rühren stehen,
dann saugt man ab und wäscht das erwartete Produkt, welches
ausgefallen ist. Nach Umkristallisation aus Äthanol und
Trocknen im Vakuum schmilzt es bei 164 °C.

15

Das erhaltene Produkt hat folgende Analysenwerte:

Analyse	berechnet für: C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₅	gefunden:
20 C%	52,38	52,29
H%	4,80	4,83
N%	11,11	11,20
O%	31,72	31,86

25

Zweite StufeHerstellung von 1-[(2'-Acetylamino-5'-nitro)phenoxy]-
3-succinimido-2-propanol

30

Man gibt 0,072 Mol (18,2 g) 1-[(2'-Acetylamino-5'-nitro)-
phenoxy]-2,3-epoxy-propan in 60 ml absolutes Äthanol,
das mit 6 Tropfen Pyridin versetzt ist. Man gibt
0,087 Mol (8,6 g) Succinimid zu und erhitzt dann die
35 Mischung 5 Stunden am Rückfluß. Nach dem Abkühlen
gibt man 150 ml Wasser zu und entfernt den Alkohol
im Vakuum. Das gewünschte Produkt, welches zuerst

1

als ein in Wasser unlösliches Öl vorlag, kristallisiert
 5 langsam aus. Man saugt es ab und kristallisiert es
 bei 96 ° aus Alkohol um. Nach dem Trocknen schmilzt es
 bei 157 °C.

Das gewünschte Produkt entspricht den folgenden

10 Analysenwerten:

Analyse	berechnet für: $C_{15} H_{17} N_3 O_7$	gefunden:
15 C%	51,28	51,30
H%	4,88	4,94
N%	11,96	11,89
O%	31,88	32,07

20

Dritte Stufe

Herstellung von 1-[(2'-Amino-5'-nitro)phenoxy]-3-amino-
 2-propanol

25

7,0 g (0,02 Mol) des Succinimidoderivats, erhalten
 in der zweiten Stufe, wird 14 Stunden
 in 14 ml Alkohol von 96° der mit 38 ml Chlorwasserstoff-
 säure versetzt ist ($d = 1,18$), am Rückfluß erhitzt.

30 Anschließend wird die Reaktionsmischung abgekühlt
 und mit Aceton versetzt, wobei das gewünschte Produkt
 in Form des Hydrochlorids ausfällt. Man saugt dieses
 Hydrochlorid ab und löst es dann in 12 ml Wasser.
 Durch alkalisch-machen mit Hilfe einer 10 N Natronlauge-
 35 lösung fällt man 1-[(2'-Amino-5'-nitro)phenoxy]-3-amino-
 2-propanol in Form eines Öles aus, welches rasch

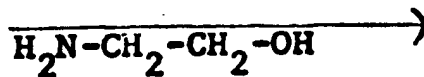
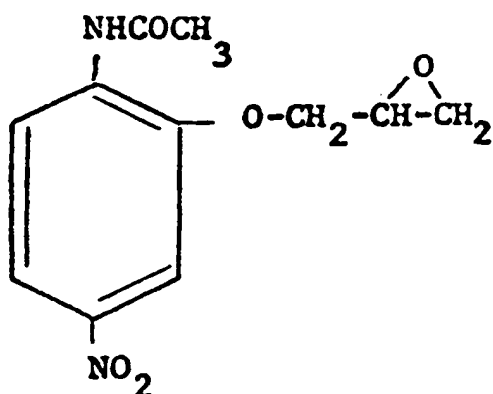
1 kristallisiert. Das Produkt wird abgesaugt, Mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Es schmilzt bei 141 °C.

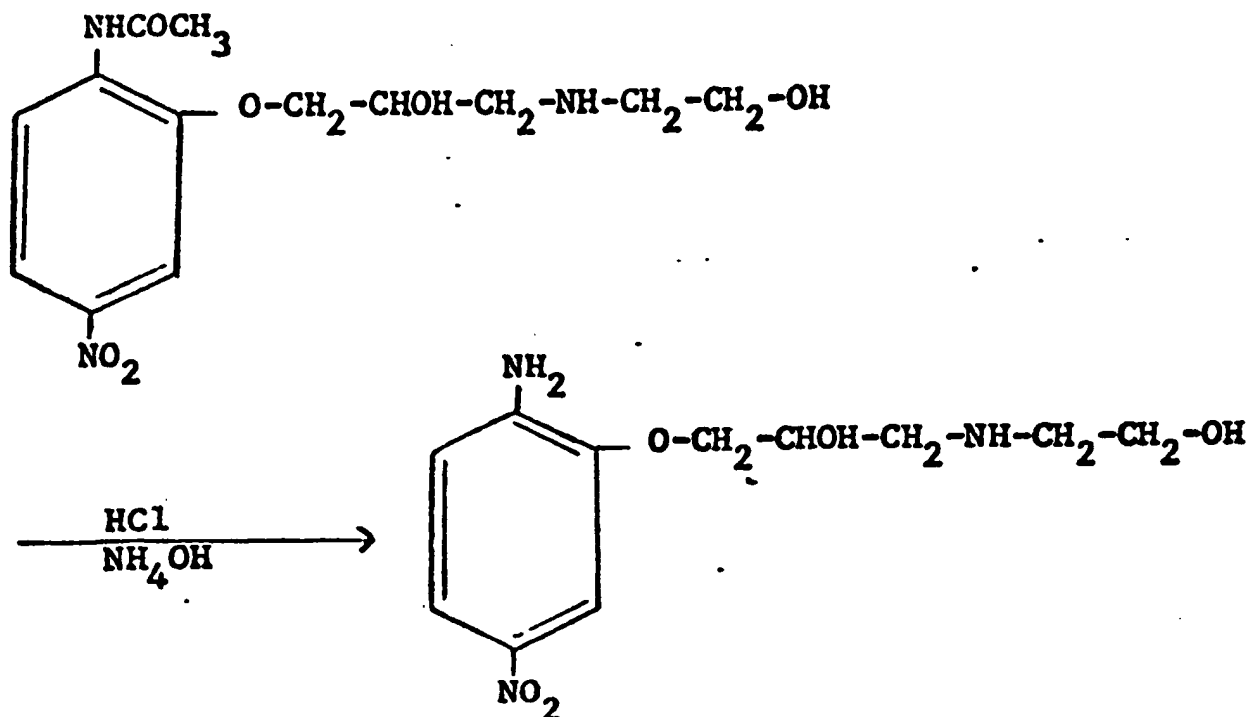
5 Das erhaltene Produkt hat folgende Analysenwerte:

Analyse	berechnet für: $C_9 H_{13} N_3 O_4$	gefunden
C%	47,57	47,58
H%	5,77	5,76
N%	18,49	18,62
O%	28,17	28,28

Beispiel 6

Herstellung von 1-[(2'-Amino-5'-nitro)phenoxy] 3-N-8-
20 hydroxyäthylamino-2-propanol





Erste Stufe

20

Herstellung von 1-[(2'-Acetylamino-5'-nitro)phenoxy]-
3-N-8-hydroxyäthylamino-2-propanol

- 10,1 g (0,04 Mol) 1-[(2'-Acetylamino-5'-nitro)phenoxy]-
 25 2,3-epoxy-propan, hergestellt nach der ersten Stufe
 von Beispiel 5, werden durch Erhitzen im siedenden Wasserbad
 in 36,6 g Monoäthanolamin und 10 ml absolutem Alkohol
 gelöst. Nachdem man 1 Stunde.30 Minuten im siedenden
 Wasserbad erhitzt hat, wird die Reaktionsmischung in
 30 300 g Eiswasser gegossen. Das gewünschte Produkt,
 welches teilweise entacetyliert ist, fällt aus.
 Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum
 getrocknet. Es wird so wie es ist für die zweite
 Stufe der Synthese verwendet.

35

1

Zweite Stufe

- 5 Herstellung von 1-[(2'-Amino-5'-nitro)phenoxy]-3-N- β -hydroxyäthylamino-3-propanol.

- 8,7 g des in der ersten Stufe erhaltenen Rohprodukts werden 30 Minuten im siedenden Wasserbad in 22 ml Chlorwasserstoffsäure ($d = 1,18$) erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird bis zu einem pH 6 mit Ammoniak vermischt. Das gewünschte Produkt wird in Form des Monohydrochlorids ausgefällt. Dieses Monohydrochlorid wird abgesaugt, aus einer Äthanol/Wasser-Mischung umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Es schmilzt bei 156 °C.

Das Monohydrochlorid wird in 20 ml Wasser gelöst.

Man macht mit 20 %-igem Ammoniak basisch.

- 20 Es fällt das 1-[(2'-Amino-5'-nitro)phenoxy]-3-N- β -hydroxyäthylamino-2-propanol aus. Das Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es schmilzt bei 177 °C.

- 25 Das erhaltene Produkt hat folgende Analysenwerte:

Analyse	berechnet für: $C_{11} H_{17} N_3 O_5$	gefunden
C%	48,70	48,65
H%	6,32	6,25
N%	15,49	15,44
O%	29,49	29,33

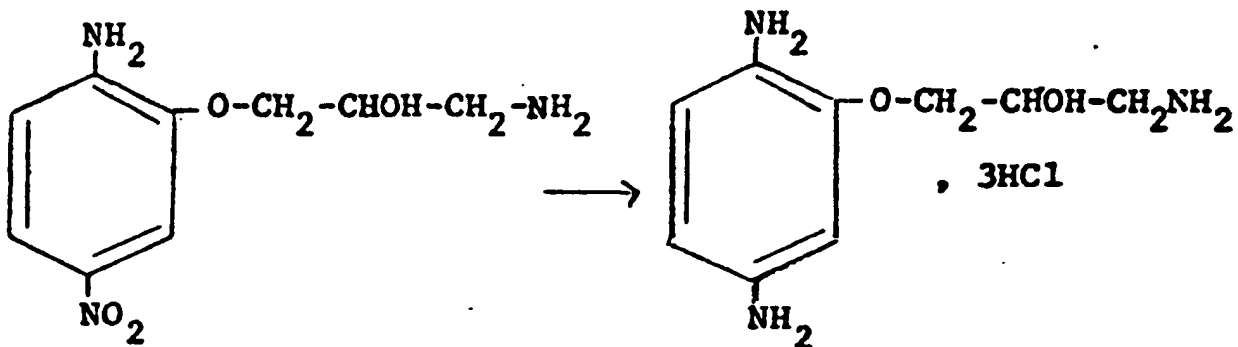
30

35

Beispiel 7

5

Herstellung des 1-[(2',5'-Diamino)phenoxy]-3-amino-2-propanol-trihydrochlorids



Zu 15 ml Alkohol von 96 ° gibt man 7,5 g Zinkpulver und 0,3 g Ammoniumchlorid in Lösung in 1,5 ml Wasser.

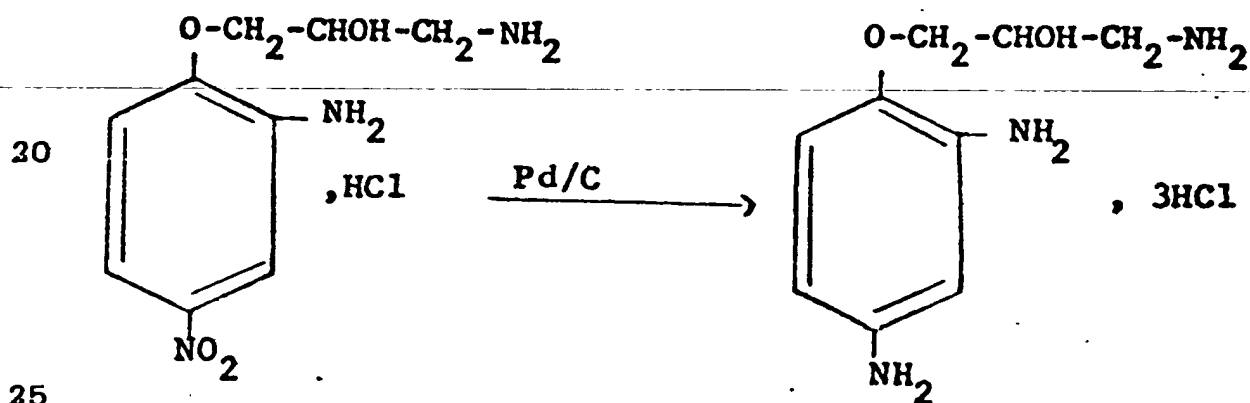
- 20 Man erhitzt die Mischung unter Rühren zum Rückfluß, und gibt dann nach und nach, um die Rückflußtemperatur ohne weiteres Erhitzen von außen aufrecht zu erhalten, 0,015 Mol (3,4 g) 1-[(2'-Amino-5'-nitro)phenoxy]-3-amino-2-propanol, hergestellt nach Beispiel 5, zu.
- 25 Nach beendeter Zugabe hält man die Rückflußtemperatur weitere 5 Min aufrecht, filtriert dann das siedende Reaktionsmilieu auf 4,6 ml geeiste Chlorwasserstoffsäure (c = 1,18). Das gewünschte Produkt kristallisiert in Form des Trihydrochlorids aus. Das Produkt wird
- 30 abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es schmilzt unter Zersetzung bei 216-218 °C.

Das erhaltene Produkt hat folgende Analysenwerte:

Analyse	berechnet für: $C_9 H_{15} N_3 O_2, 3HCl$	gefunden
C%	35,25	34,97
H%	5,92	5,86
N%	13,70	13,82
O%	10,43	10,68
Cl%	34,69	34,52

Beispiel 8

Herstellung des 1-[(2',4'-Diamino)phenoxy]-3-amino-
2-propanol-trihydrochlorids



Man gibt 0,02 Mol (5,3 g) 1-[(2'-Amino-4'-nitro)phenoxy]-3-amino-2-propanol-monohydrochlorid, hergestellt nach Beispiel 4, zu 50 ml Alkohol (96 %-ig) und 0,2 g 10 % Palladium/Aktivkohle. Man bringt die Mischung eine Stunde lang unter 35 bar Wasserstoff auf 85 °C. Nach dem Abkühlen filtriert man, um den Katalysator zu entfernen, wobei man das Filtrat in 20 ml eiskaltes, HCl-gesättigtes Äthanol einleitet. Das gewünschte Produkt fällt in Form des Trihydrochlorids aus. Nach Umkristallisation dieses Trihydrochlorids aus einer Mischung Äthanol/Wasser schmilzt es unter Zersetzung

1

Das erhaltene Produkt hat folgende Analysenergebnisse:

5

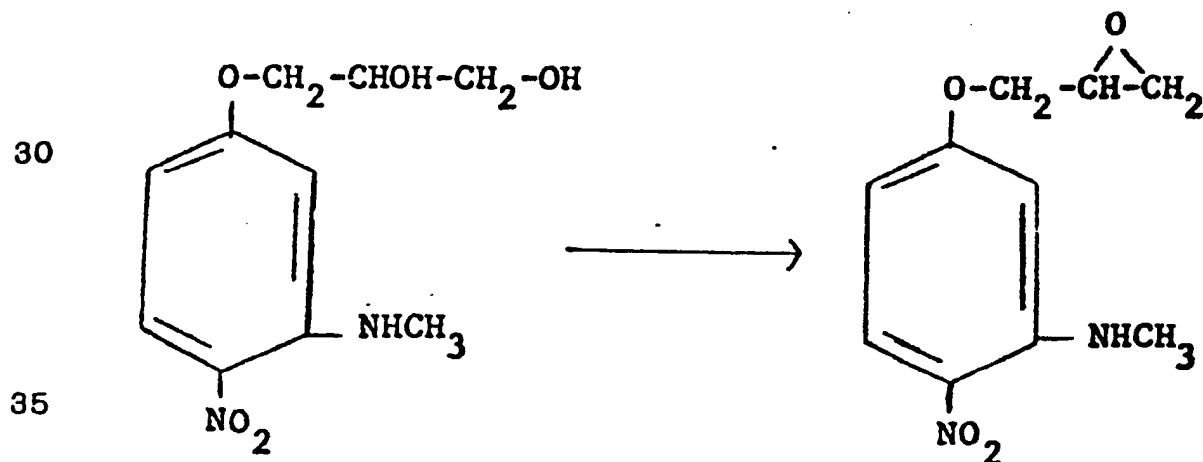
Analyse	berechnet für: $C_9 H_{15} N_3 O_2 \cdot 3HCl$	gefunden:
C%	35,23	35,41
H%	5,87	5,90
N%	13,70	13,63
O%	10,44	10,63
Cl%	34,75	34,85

10

Man hat festgestellt, daß diese Verbindung, welche
 15 als Kuppler wirkt, überraschenderweise durch Kuppeln
 mit p-Aminophenol viel rötere Färbungen als sein Homo-
 loges ergibt, welches keine OH-Gruppen an der Seiten-
 kette hat; man hat auch festgestellt, daß die roten
 Färbungen überraschenderweise viel stabiler sind
 20 als mit dem nicht-hydroxylierten Homologen.

Beispiel 9

25 Herstellung des 1-[(3'Methylamino-4'-nitro)phenoxy]-
 3-amino-2-propanol-hydrochlorids



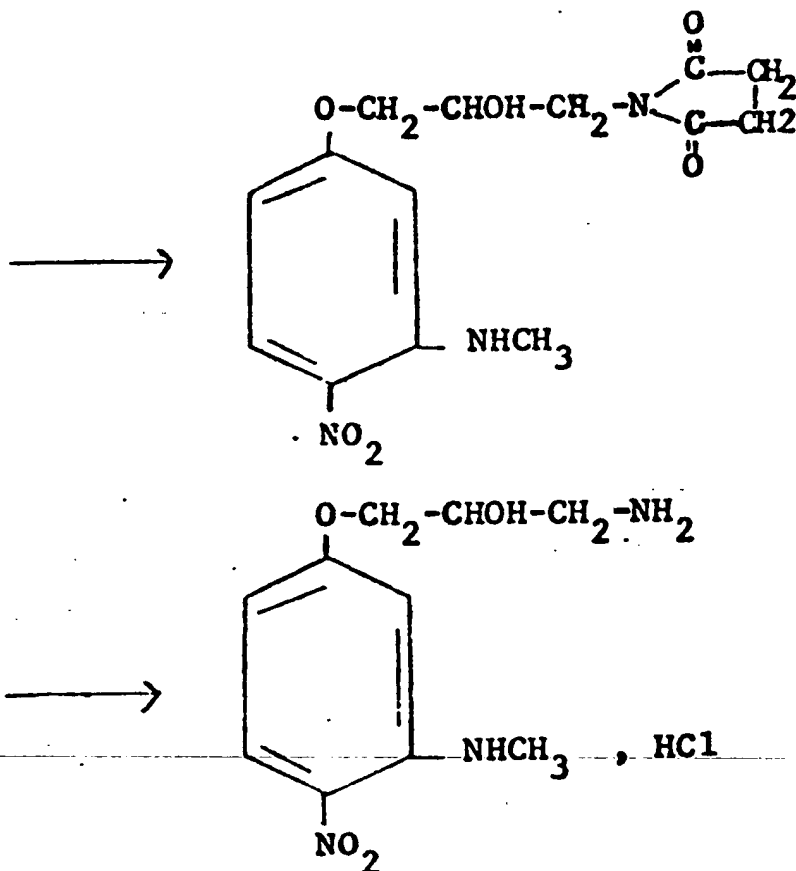
1

5

10

15

20



Erste Stufe

25

Herstellung von 1-[(3'-Methylamino-4'-nitro]phenoxy]-2,3-epoxy-propan

30

Man löst bei Umgebungstemperatur 0,15 Mol (36,3 g) (3-N-Methylamino-4-nitro)-phenyl-8,9-dihydroxypropyl äther (hergestellt wie in der französischen Patentschrift 80-17 617 beschrieben) in 150 ml Pyridin. Zu dieser Lösung, welche man bei -5 °C hält, gibt man tropfenweise unter Rühren während 10 Minuten 0,22 Mol (25,2 g) Methanosulfochlorid zu. Nach beendeter Zugabe läßt man die Reaktionstemperatur

35

25.01.83

- 43 -

- 60 -

1

wieder auf etwa 20 °C steigen dann, nachdem man die Reaktionsmischung etwa 45 Minuten bei Umgebungstemperatur 5 hat stehenlassen, fügt man bei -5 °C während 20 Minuten 100 ml einer methanolischen Lösung von Natriummethylat zu. Nach beendeter Zugabe rührt man 2 Stunden bei Umgebungstemperatur und wäscht dann das Methylenchlorid mit Wasser, zuerst mit einer 1 N Chlorwasserstoffsäure- 10 lösung und dann mit einer gesättigten Natriumbicarbonatlösung. Man entfernt das Methylenchlorid im Vakuum. Das gewünschte Produkt, welches aus dem Rückstandsöl besteht, kristallisiert sehr schnell. Nach Umkristallisation aus Äthylacetat und Trocknen im Vakuum schmilzt 15 es bei 113 °C.

Das erhaltene Produkt hat folgende Analysenwerte:

20	Analyse	berechnet für: $C_{10} H_{12} N_2 O_4$	gefunden:
	C%	53,57	53,66
25	H%	5,39	5,35
	N%	12,50	12,48
	O%	28,54	28,58

Zweite Stufe

30

Herstellung des 1-[(3'-Methylamino-4'-nitro)phenoxy]-3-succinimido-2-propanol

Man löst 0,098 Mol (19,5 g) 1-[(3'-Methylamino-4'-ntiro)- 35 phenoxy]-2,3-epoxy-propan in 75 ml absolutem Alkohol, dem 6 Tropfen Pyridin zugesetzt sind.

1

Man gibt 0,10 Mol (10,1 g) Succinimid zu, bringt dann
 5 die Reaktionsmischung 4 Stunden zum Rückfluß. Man
 filtriert die Reaktionsmischung siedend. Beim Ab-
 kühlen des Filtrats fällt das gewünschte Produkt aus.
 Nach Umkristallisation aus Alkohol und Trocknen im
 Vakuum schmilzt es bei 152 °C.

10

Das erhaltene Produkt hat folgende Analysenwerte:

15

20

Analyse	berechnet für: $C_{14} H_{17} N_3 O_6$	gefunden:
C%	52,01	51,97
H%	5,30	5,36
N%	13,00	12,98
O%	29,69	29,50

Dritte Stufe

25 Herstellung des 1-[(3'-Methylamino-4'-nitro)phenoxy]-
 3-amino-2-propanol-monohydrochlorids

10,5 g (0,0324 Mol) des nach der zweiten Stufe er-
 haltenen Succinimidoderivats werden 7 Stunden am
 30 Rückfluß in 20 ml Alkohol von 96 ° und 60 ml Chlor-
 wasserstoffsäure von 36 % erhitzt. Man kühlt das
 Reaktionsmedium auf 0 °C ab. Das erwartete Produkt
 kristallisiert aus. Es wird abgesaugt, mit Aceton
 gewaschen, aus einer wäßrigalkoholischen Mischung
 35 umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Vakuum schmilzt
 es unter Zersetzung zwischen 258 und 260 °C.

1

Das Produkt hat folgende Analysenwerte:

5

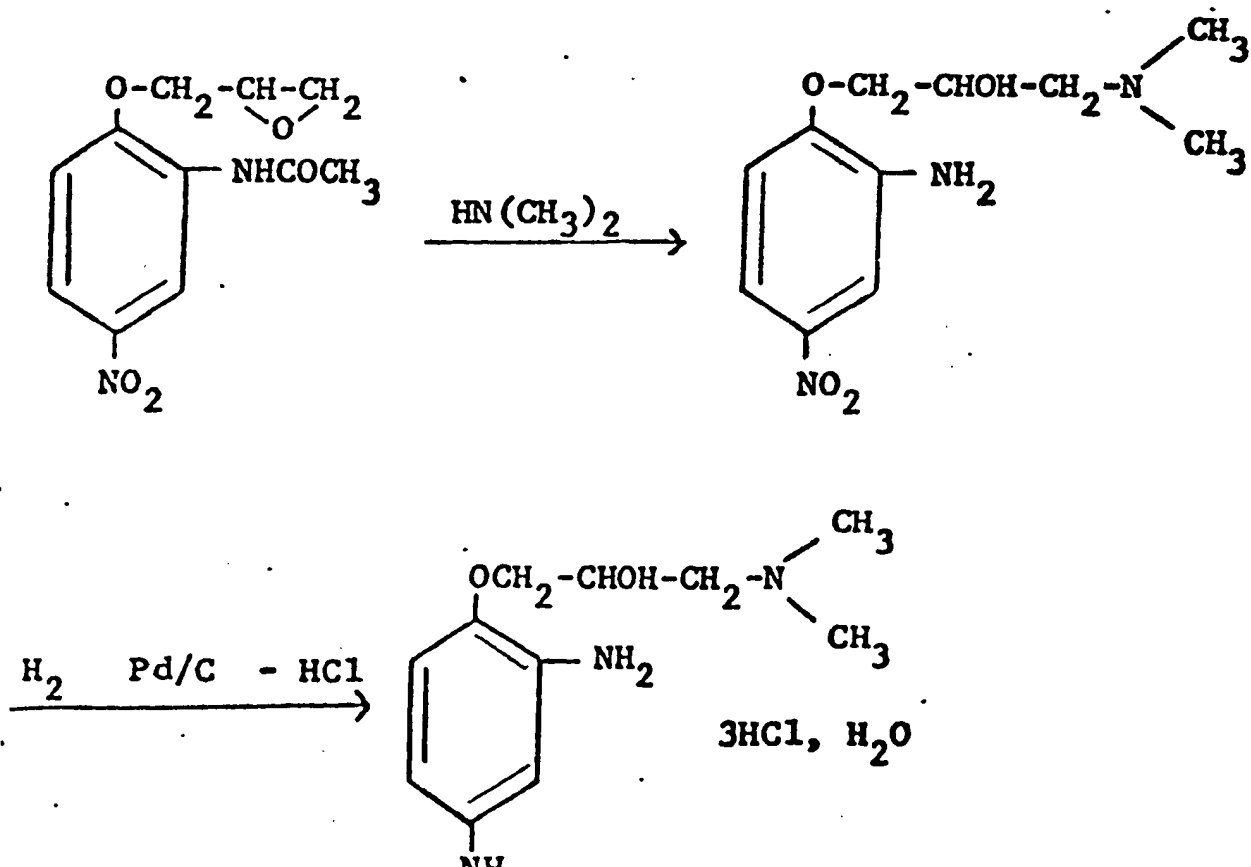
10

Analyse	berechnet für: $C_{10} H_{15} N_3 O_4, HCl$	gefunden:
C%	43,25	43,21
H%	5,81	5,78
N%	15,13	15,11
O%	23,04	23,10
Cl%	12,77	12,70

15

Beispiel 10

Herstellung des Trihydrochlorid-monohydrats von
1-[(2',4'-Diamino)-phenoxy]-3-dimethylamino-2-propanol



- 48 -
- 63 -

1

Erste Stufe5 Herstellung von 1-[(2'-Amino-4'-nitro)phenoxy]-
3-dimethylamino-2-propanol

Man gibt 21,5 g (0,085 Mol) 1-[(2'-Acetylamino-4'-nitro)-
phenoxy]-2,3-epoxypropan (wie in Beispiel 4 beschrieben)
10 in 100 ml einer 40 %-igen wäßrigen Lösung von Dimethyl-
amin und rührt die Reaktionsmischung 30 Min. bei
Umgebungstemperatur. Nach Verdünnen durch Zugabe von
225 ml Eiswasser und anschließende Neutralisation mit
Essigsäure dampft man trocken im Vakuum ein. Der
15 trockene Rückstand wird dann in 150 ml Äthylacetat auf-
genommen. Der unlösliche Teil des Äthylacetats besteht
nach Waschen mit Aceton aus 28,5 g 1-[(2'-Acetylamino-
4'-nitro)phenoxy]-3-dimethylamino-2-propanol. Dieses
acetylierte Derivat wird in 200 ml Äthanol, gesättigt
20 mit Chlorwasserstoffgas, zum Rückfluß erhitzt.
Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung saugt man
das gewünschte Produkt in Form des Hydrochlorids ab.
Nach Auflösen des Hydrochlorids in Wasser und alkalisch
machen der wäßrigen Lösung mit Hilfe einer Natronlauge-
25 lösung, fällt man 1-[(2'-Amino-4'-nitro)phenoxy]-
3-dimethylamino-2-propanol in kristalliner Form aus.

Man saugt das Produkt ab, wäscht mit Wasser und trocknet
im Vakuum. Es schmilzt bei 123 °C.

30 Das Produkt hat folgende Analysenwerte:

Analyse	berechnet	$C_{11} H_{17} N_3 O_4$	gefunden:
35 C %	51,76		51,65
H %	6,67		6,72
N %	16,47		16,40

1

Zweite Stufe

- 5 Herstellung des Trihydrochloridmonohydrats von
1-[(2',4'-Diamino)phenoxy]-3-dimethylamino-2-propanol

Man reduziert katalytisch bei 80°C und unter einem
Druck von 40 bar Wasserstoff, 0,12 Mol (30,6 g)

- 10 1-[(2'-Amino-4'-nitro)phenoxy]3-dimethylamino-2-propanol
in Lösung in 92 ml absoluten Alkohol und in Gegenwart
von 4,5 g 1 = 3 Palladium auf Aktivkohle. Man entfernt
die Katalysatoren durch Abfiltrieren, indem man das
alkoholische Filtrat auf 143 ml eisigem Äthanol,
15 gesättigt mit Chlorwasserstoffgas, aufnimmt.

Das gewünschte Produkt fällt in Form des Trihydro-
chlorids aus. Man saugt dieses trihydrochlorid ab und
kristallisiert es aus einer wäßrigalkoholischen Chlor-
wasserstoffsäurelösung um. Nach Trocknen im Vakuum

- 20 schmilzt es unter Zersetzung zwischen 205 und 206°C .

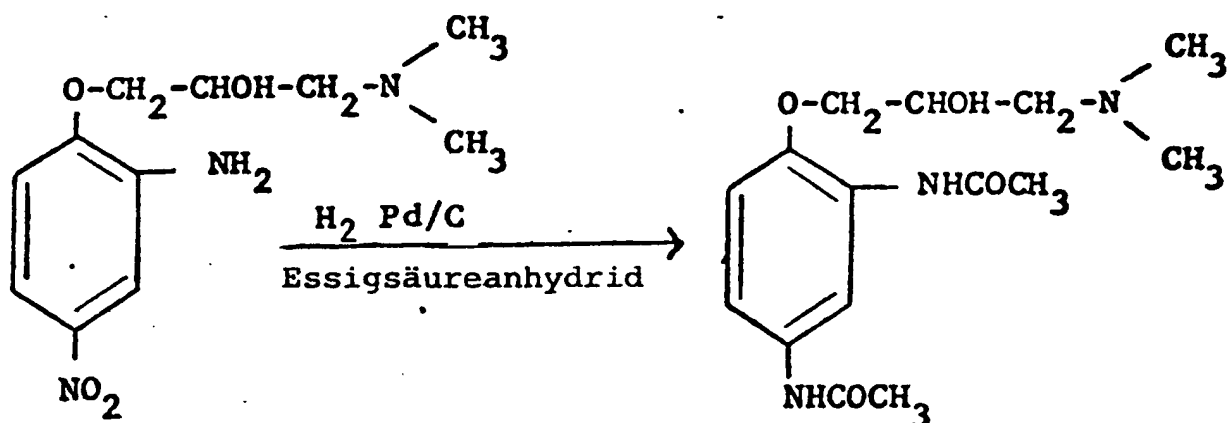
Die Elementaranalyse hat folgende Werte:

Analyse	berechnet: $\text{C}_{11} \text{H}_{19} \text{N}_3 \text{O}_2, 3\text{HCl}, \text{H}_2\text{O}$	gefunden
C %	37,44	37,31
H %	6,81	6,87
N %	11,91	11,79
O %	13,62	13,89
Cl %	30,21	30,07

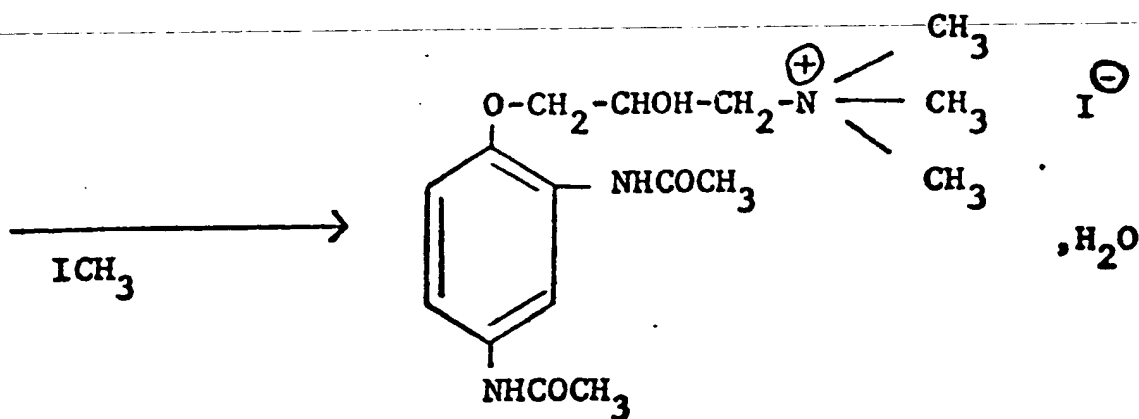
1

Beispiel 11

- 5 Herstellung des Dihydrochloridsemihydrats von
[2-Hydroxy-(2',4'-diamino)-3-phenoxy]-propyltrimethyl-
ammoniumchlorid

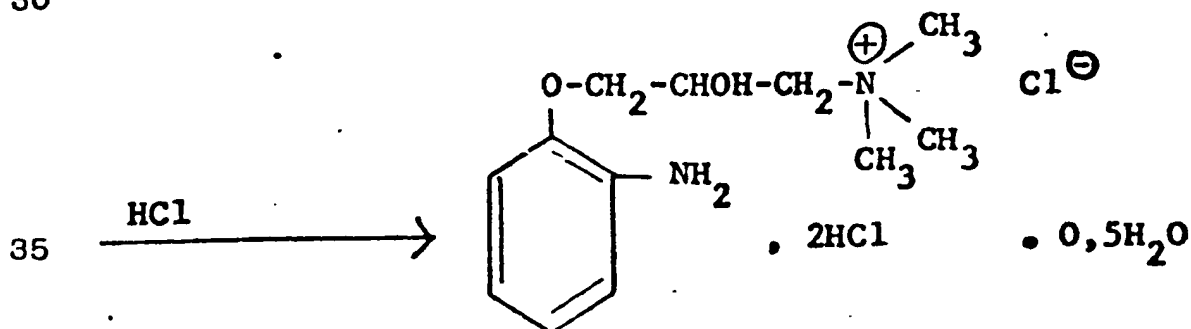


20



25

30



35

1

Erste Stufe

- 5 Herstellung von 1-[(2',4'-Diacetylamino)-phenoxy]-3-dimethylamino-2-propanol.

Nach den in der zweiten Stufe des Beispiels 10 beschriebenen Bedingungen unterwirft man einer katalytischen Hydrierung, in Gegenwart von Palladium auf Aktivkohle, 0,1 Mol (25,5 g) 1-[(2'-Amino-4'-nitro)-3-dimethylamino-2-propanol in alkoholischer Lösung. Man entfernt den Katalysator durch Filtrieren, entfernt das Lösungsmittel rasch im Vakuum und nimmt
15 den öligen Rückstand erneut in 200 ml Äthylacetat auf, das man nach und nach mit 17 ml Essigsäureanhydrid versetzt. Das erwartete diacetylierte Derivat fällt in kristalliner Form aus. Man saugt es ab, wäscht es mit Aceton und trocknet es im Vakuum. Es schmilzt bei
20 118 bis 120 °C.

Zweite Stufe

- Herstellung des [2-Hydroxy-(2',4'-diacetylamino)-3-
25 phenoxy]-propyltrimethylammonium-jodid-monohydrats

Man löst 0,03 Mol (9,5 g) des diacetylierten Derivats das man im Verlauf der ersten Stufe erhalten hat, in 30 ml Aceton, das mit 3 ml Wasser versetzt ist.
30 Man erhitzt die Lösung auf 50 °C und versetzt sie dann unter Rühren, mit 0,06 Mol (3,75 ml) Methyljodid. Man hält das Reaktionsmedium 30 Minuten bei 50 °C. Das gewünschte quaternäre Derivat fällt aus. Man saugt es ab, wäscht es mit Aceton und trocknet es. Es
35 schmilzt unter Zersetzung zwischen 159 und 160 °C.

1

Die Elementaranalyse hat folgende Werte:

Analyse	berechnet $C_{16} H_{26} O_4 N_3 I, H_2O$	gefunden:
C %	40,94	40,87
H %	5,97	6,02
N %	8,95	8,87
O %	17,06	17,21
I %	27,08	27,02

15

Dritte Stufe

Herstellung des [2-Hydroxy-(2',4'-diamino)-3-phenoxy]-
propyltrimethylammonium-chloridsemihydrat-dihydro-

20 chlorids

Man erhitzt zum Rückfluß während drei Stunden 6,2 g
(0,0137 Mol) des quaternären Salzes, das in der
zweiten Stufe erhalten wurde, in 30 ml Äthanol das
mit Chlorwasserstoffsäuregas gesättigt ist.

Das gewünschte Produkt fällt aus. Man saugt es ab, wäscht
mit absolutem Alkohol und trocknet es im Vakuum.

Es schmilzt unter Zersetzung zwischen 258 und 260 °C.

30 Die Analysenwerte sind wie folgt:

Analyse	berechnet $C_{12} H_{22} N_3 O_2 Cl, 2HCl, 1/2 H_2O$	gefunden
C %	40,28	40,51
H %	6,99	6,72
N %	11,75	11,77

Beispiel 12:

5 Man stellt folgendes Färbemittel her:

	1-[(3'-Nitro-4'-amino)phenoxy]-3-amino-2-propanol	0,2 g
	2-Butoxy-äthanol	10 g
	Hydroxyäthylcellulose	2 g
10	Ammoniumlaurylsulfat	5 g
	Wasser soviel wie erforderlich auf	100 g

Der pH des Mittels beträgt 8,4.

15 Trägt man diese Mischung 20 Minuten lang bei 30 °C auf entfärbtes Haar auf, so verleiht sie diesem nach Spülen und Shampooieren eine Färbung 7 YR 7/14 (bestimmt nach der Munsell-Skala).

20 Beispiel 13

Man stellt folgendes Färbemittel her:

	1-[(2'Amino-4'-nitro)phenoxy]-3-amino-2-propanol	0,8 g
25	2-Butoxyäthanol	10 g
	Acrylsäurepolymerisat mit einem Molekulargewicht von 2 bis 3 Millionen, unter der Bezeichnung Carbopol 934. von GOODRICH CHEMICAL Co. erhältlich	2 g
30	Ammoniak mit 22 °Bé	2 g
	Wasser, soviel wie erforderlich auf	100 g

Der pH des Mittels beträgt 6,7.

35 Trägt man diese Mischung 35 Minuten bei 30 °C auf entfärbtes Haar auf, so verleiht sie diesem, nach Spülen und Shampooieren eine Färbung 3,75 Y 8,5/9,5

0002007
28.01.83

- 52 -

- 69 -

1

(bestimmt durch Ablesen auf der "Munsell"-Skala).

5

Beispiel 14

Man stellt folgendes Färbemittel her:

10	1-[(3'-Nitro-4'-amino)phenoxy]-3-N,N-diäthyl- amino-2-propanol-hydrochlorid	0,6 g
	Propylenglycol	10 g
	Kokosfettsäurendiäthanolamide	2,2 g
	Laurinsäure	0,8 g
15	Äthylenglycolmonoäthyläther	2 g
	Monoäthanolamin	1 g
	mit Wasser auffüllen auf	100 g

Der pH des Mittels ist 7,8.

20

Trägt man diese Mischung bei 30 °C 25 Minuten lang auf
entfärbtes Haar auf, so verleiht sie diesem nach Spülen
und Shmpoonieren eine Färbung 7,5 YR 7/16 (nach der
"Munsell"-Skala).

25

Beispiel 15

Man stellt folgendes Färbemittel her:

30

	1-[(2'-Amino-5'-nitro)phenoxy]-3-amino-2-propanol	0,55 g
	Propylenglycol	10 g
	Laurinsäuremonoäthanolamid	1,5 g
	Laurinsäure	1 g
35	Hydroxyäthylcellulose	5 g
	Monoäthanolamin	2 g

- 55 -

- 70 -

1

Der pH des Mittels beträgt 10.

- 5 Trägt man diese Mischung bei 25 °C 25 Minuten lang auf entfärbte Haare auf, so verleiht sie diesen nach Spülen und Shampooen eine Färbung 6,25 Y 8,5/12 (bestimmt nach der Munsell-Skala).

10 Beispiel 16

Man stellt folgendes Färbemittel her:

1-[(3'-Nitro-4'-amino)phenoxy]-3-N-propylamino-		
15	2-propanol- monohydrochlorid	1 g
	2-Butoxyäthanol	10 g
	Cetylstearylalkohol, unter der Handelsbe-	
	zeichnung "Alfol C16/18" von "CONDEA"	8 g
	Cetylstearylnatriumsulfat, unter der	
20	Bezeichnung "CIRE DE LANETTE E" von HENKEL	0,5 g
	oxyäthyleniertes Ricinusöl, unter der	
	Bezeichnung "CEMULSOL B" von RHONE POULENC	1 g
	Ölsäurediäthanolamid	1,5 g
	Ammoniak (22 °Be)	0,25 g
25	Wasser, soviel wie nötig auf	100 g

Der pH des Mittels beträgt 8,7.

- 30 Trägt man diese Mischung 35 Minuten lang bei 28 °C auf entfärbtes Haar auf, so verleiht sie diesem nach Spülen und Shampooen eine Färbung 7 YR 7/16 (bestimmt nach "Munsell").

1

Beispiel 17

5

Man stellt folgendes Färbemittel her:

	1-[(2'-Amino-5'-nitro)phenoxy]-3-N-β-hydroxy- äthylamino-2-propanol	0,4 g
10	2-Butoxy-äthanol	10 g
	Cetylstearylalkohol unter der Bezeichnung "ALFOL C16/18" von CONDEA vertrieben	8 g
	Natrium-cetylstearyl-sulfat, als "cire de Lanette" von Henkel vertrieben	0,5 g
15	oxyäthyleniertes Ricinusöl, unter der Be- zeichnung CEMULSOL B von RHONE POULENC	1 g
	Ölsäurediäthanolamid	1,5 g
	Triäthanolamin (mit 10 %)	0,4 g
	Wasser, soviel wie nötig auf	100 g

20

Der pH des Mittels ist 8,7.

Trägt man diese Mischung 30 Minuten lang bei 28 °C
auf entfärbtes Haar auf, so verleiht sie diesem nach

25 Spülen und Shampooen eine Färbung 7,5 Y 8,5/11
(bestimmt nach Munsell).

Beispiel 18

30 Man stellt folgendes Färbemittel her:

	1-[(3'-Nitro-4'-amino)phenoxy]-3-N-propylamino- 2-propanol-hydrochlorid	0,15 g
	3-Nitro-4-N'-methylamino-N-β-aminoäthyl- anilin-dihydrochlorid	0,076 g
35	2-Butoxy-äthanol	10 g

1

Hydroxyäthylcellulose, als CELLOSIZ WPO3
von UNION CARBIDE vertrieben

2 g

5 Dimethyl,alkyl,hydroxyäthyl-ammonium-
bromid (alkyl = Talgderivat)

2 g

Ammoniak (mit 22 °Be)

0,25 g

mit Wasser auffüllen auf

100 g

10 Der pH des Mittels ist 8,5.

Trägt man diese Mischung 25 Min. bei 28 °C auf
natürlich weiße Haare auf, so verleiht sie diesen nach
Spülen und Shampooieren eine hell kastanienbraune
15 Färbung mit Kupferschimmer.

Beispiel 19

20 Man stellt folgendes Färbemittel her:

1-[(3'-Nitro-4'-amino) phenoxy]-3-N,N-di-
äthylamino-2-propanol-hydrochlorid

0,05 g

3-Nitro-4-N'-β-aminoäthylamino-N,N-di-

25 hydroxyäthyl-anilin -dihydrochlorid

0,07 g

3-Nitro-4-amino-6-methyl-N-β-hydroxy-
äthyl-anilin

0,03 g

2-Butoxy-äthanol

10 g

Nonylphenol, oxyäthyleniert mit 9 Mol

30 Äthylenoxyd, unter der Handelsbezeichnung

CEMULSOL NP₉ von RHO E POULENC

15 g

Oleinalkohol, oxyäthyleniert mit 2 Mol

Äthylenoxyd

1,5 g

Oleinalkohol, oxyäthyleniert mit 4 Mol

35 Äthylenoxyd

1,5 g

Triäthanolamid (20 g)

1,5 g

Nonylphenol, oxyäthyleniert mit 4 Mol

CEMULSOL NP

12 g

1

Der pH des Mittels ist 8,4.

- 5 Trägt man diese Mischung 20 Minuten lang bei 28 °C auf zu 90 % natürlich weißes Haar auf, so verleiht sie diesem nach Spülen und Shamponieren eine beige-rosa-farbene Färbung.

10

Beispiel 20

Man stellt folgendes Färbemittel her:

15	1-[(2'-Amino-4'-nitro)phenoxy]-3-amino-2-propanol	0,2 g
	(3-Nitro-4-N-8-hydroxyäthylamino)phenyl-8-hydroxypropyl-äther	0,08 g
	3-Nitro-4-amino-N-8-hydroxypropylanilin	0,06 g
20	(4'-N,N-Dihydroxyäthylamino)-2-anilino-5-N'-8-hydroxyäthylamino-1,4-benzochinon	0,5 g
	2-Butoxy-äthanol	10 g
	Kokosfettsäureendiäthanolanide	2,2 g
	Laurinsäure	0,8 g
25	Äthylenglycolmonoäthyläther	2 g
	Monoäthanolamin	1 g
	mit Wasser auffüllen auf	100 g

Der pH des Mittels ist 7.

- 30 Trägt man diese Mischung 20 Minuten lang bei 30 °C auf entfärbte Haare auf, so verleiht sie diesen nach Spülen und Shamponieren eine Kupferblondfärbung.

1

Beispiel 21

5 Man stellt folgendes Färbemittel her:

	1-[(3'-Nitro-4'-amino)phenoxy]-3-N-propyl- amino-2-propanol-monohydrochlorid	0,065 g
	2-N-8-Hydroxyäthylamino-5-nitro-phenol	0,035 g
10	3-Nitro-4-N'-methylamino-N,N-di-8- hydroxyäthyl-anilin	0,21 g
	3-Nitro-4-amino-6-methyl-N-8,8'-dihydroxy- propylanilin	0,05 g
	2-Butoxy-äthanol	10 g
15	Carboxymethylcellulose	2 g
	Ammoniumlaurylsulfat	5 g
	Triäthanolamin (20 %)	0,125 g
	mit Wasser auffüllen auf	100 g

20 Der pH des Mittels beträgt 7.

Trägt man diese Mischung 25 Minuten lang bei 30 °C
auf entfärbtes Haar auf, so verleiht sie diesem nach
Spülen und Shampooieren eine gold-sandfarbene

25 Tönung.

Beispiel 22

30 Man stellt folgendes Färbemittel her:

	1-[(3'-Nitro-4'-amino)phenoxy]-3-amino- 2-propanol	0,055 g
	1,4,5,8-Tetraamino-anthrachinon	0,105 g
35	2-Amino-3-nitro-toluol	0,035 g

1

	3-Nitro-4-amino-6-methyl-N- β -aminoäthyl- anilin	0,03 g
5	Propylenglycol	10 g
	Cetylstearylalkohol, unter der Handels- bezeichnung ALFOL C16/18 von CONDEA	8 g
	Natriumcetylstearylsulfat, als CIRE DE LANETTE von HENKEL vertrieben	0,5 g
10	oxyäthyleniertes Ricinusöl, unter der Bezeichnung CEMULSOL B von RHONE-POULENC	1 g
	Ölsäurediäthanolamid	1,5 g
	Triäthanolamin (20 %)	2 g
	mit Wasser auffüllen auf	100 g
15	Der pH des Mittels ist 9.	

- Trägt man diese Mischung 40 Minuten bei 28 °C auf zu
90 % natürlich weiße Haare auf, so verleiht sie diesen
20 nach Spülen und Shampooonieren eine Goldblondfärbung.

Beispiel 23

- 25 Man stellt folgendes Färbemittel her:

	1-[(2'-Amino-5'-nitro)phenoxy]-3-amino- 2-propanol	0,1 g
30	(3-Nitro-4-N- β -aminoäthylamino)-phenoxy- äthanol	0,15 g
	3-Nitro-4-amino-6-methyl-N- β , γ -dihydroxy- propyl-anilin	0,05 g
	3-Nitro-4-N'-methylamino-N,N-di- β - hydroxyäthylanilin	0,5 g
35	Propylenglycol	10 g

- 59 -

- 76 -

1

Hydroxyäthylcellulose, als CELLOSIZ E WPO3

von Union Carbide vertrieben

2 g

Dimethyl,alkyl,hydroxyäthyl-ammonium-

5 bromid (Alkyl = Talgderivat)

2 g

Ammoniak bis

pH 8

mit Wasser auffüllen auf

100 g

Trägt man diese Mischung 25 Minuten lang bei 28 °C

10 auf strohgeltb entfärbtes Haar auf, so verleiht sie
diesem nach Spülen und Shampooonieren eine braune,
sehr kupferfarbene Tönung.

15 Beispiel 24

Man stellt folgendes Färbemittel her:

1-[(3'-Nitro-4'-amino)phenoxy]-3-amino-2-propanol 0,5 g

20 1-[(2'-Amino-5'-nitro)phenoxy]-3-amino-2-propanol 0,2 g

3-Nitro-4-amino-N-β-hydroxyäthyl-anilin 0,15 g

3-Nitro-2-N'-β-aminoäthylamino-N,N-di-β-

hydroxyäthyl-anilin-dihydrochlorid 0,2 g

Hydroxyäthylcellulose 2 g

25 Ammoniumlaurylsulfat 5 g

Ammoniak (mit 22 °Be) 0,25 g

mit Wasser auffüllen auf 100 g

Der pH des Mittels ist 9.

30

Trägt man diese Mischung 20 Minuten lang bei 28 °C
auf entfärbte Haare auf, so verleiht sie diesen nach
Spülen und Shampooonieren eine kupferrote Färbung.

35

1

Beispiel 25

5 Man stellt folgende Färbelösung her:

	1-[(2',4'-Diamino)phenoxy]-3-amino- 2-propanol-trihydrochlorid	0,11 g
	Resorcin	0,08 g
10	p-Phenylendiamin	0,3 g
	4-Amino-N,N-di-β-hydroxy-äthyl-anilin- dihydrochlorid	0,6 g
	3-Nitro-4-amino-N-β-hydroxypropyl-anilin	0,5 g
	3-N-Methylamino-4-nitro-phenoxy-äthanol	0,3 g
15	Cetylstearylalkohol, unter der Handels- bezeichnung ALFOL C16/18 von CONDEA	8 g
	Natriumcetylstearylsulfat CIRE DE LANETTE von HENKEL	0,5 g
20	oxyäthyleniertes Ricinusöl unter der Handelsbezeichnung CEMULSOL B von RHONE POULENC	1 g
	Ölsäurediäthanolamid	1,5 g
	Diäthylen-triamin-pentaessigsäure-penta- natriumsalz, MASQUOL DTPA	2,5 g
25	Natriumbisulfit (35 °Be)	1 g
	Ammoniak (22 °Be)	11 g
	Wasser, soviel wie nötig auf	100 g

30 Der pH des Mittels ist 10,1.

Zum Zeitpunkt der Anwendung gibt man 100 g Wasserstoff-
peroxyd mit 6 % zu.

Trägt man diese Mischung 30 Minuten bei 30 °C auf

35 strohgelb entfärbte Haare auf, so verleiht sie diesen
nach Spülen und Shampooieren eine schwarz-braune

Beispiel 26

5 Man stellt folgende Färbemittel her:

	1-[(2',4'-Diamino)phenoxy]-3-amino-2-propanol-trihydrochlorid	0,4	g
	Resorcin	0,1	g
10	m-Aminophenol	0,13	g
	p-Phenylendiamin	0,125	g
	p-Aminophenol	0,13	g
	N-Methyl-p-aminophenol-sulfat	0,3	g
	2-Methyl-4-amino-5-nitro-phenol	0,4	g
15	Nonylphenol, oxyäthyleniert mit 4 Mol Äthylenoxyd, REMCOPAL 334 von GERLAND	21	g
	Nonylphenol, oxyäthyleniert mit 9 Mol Äthylenoxyd, REMCOPAL 349 von GERLAND	24	g
	Oleinsäure	4	g
20	2-Butoxy-äthanol	3	g
	Äthanol (96°)	10	g
	Pentanatriumsalz der Diäthylentriamin-pentaessigsäure, MASQUOL DTPA	2,5	g
	Natriumbisulfit	1	g
25	Ammoniak mit 22 °Be	10	g
	Wasser, soviel wie nötig auf	100	g

Der pH des Mittels ist 10,5.

30 Zum Zeitpunkt der Anwendung gibt man 75 g 6%-iges Wasserstoffperoxyd zu.

Trägt man diese Mischung 25 Minuten bei 30 °C auf zu 90 % natürlich weißes Haar auf, so verleiht sie diesem nach Spülen und Shampooen eine Kastanienfärbung

35 mit aschfarbenen Schimmer.

1

Beispiel 27

5 Man stellt folgendes Färbemittel her:

	1-[(2',5'-Diamino)phenoxy]-3-amino-2-propanol-trihydrochlorid	0,153 g
	2,6-Dimethyl-3-acetylamino-phenol	0,089 g
10	Nonylphenol, oxyäthyleniert mit 4 Mol Äthylenoxyd, REMCOPAL 334 von GERLAND	21 g
	Nonylphenol, oxyäthyleniert mit 9 Mol Äthylenoxyd, REMCOPAL 349 von GERLAND	24 g
	Öleinsäure	4 g
15	2-Butoxy-äthanol	3 g
	Äthanol (96 °)	10 g
	Pentatrium-Natriumsalz der Diäthylentriamin-pentaessigsäure, MASQUOL DTPA	3,5 g
	Ammoniak (mit 22° Be)	10 g
20	Wasser, soviel wie nötig auf	100 g

Der pH des Mittels ist 10,5.

25 Zum Zeitpunkt der Anwendung gibt man 100 g Wasserstoffperoxyd mit 6 % zu.

Wird diese Mischung 25 Minuten bei 30 °C auf natürlicherweise zu 90 % weißes Haar aufgebracht, so verleiht sie diesem nach Spülen und Shampooen eine blau-graue Färbung.

30

35

1

Beispiel 28

5 Man stellt folgendes Färbemittel her:

	1-[(2',5'-Diamino)phenoxy]-3-amino-2-propanol-	0,63	g
	2-Methyl-resorcin trihydrochlorid	0,14	g
	3-Acetylamino-phenol	0,135	g
10	(2,4-Diamino)-phenoxyäthanol-dihydrochlorid	0,06	g
	3-Nitro-4-amino-6-methyl-N-8-hydroxyäthyl-anilin	0,215	g
	1-[(3'-Nitro-4'-amino)phenoxy]-3-amino-2-propanol	0,3	g
15	Acrylsäurepolymerisat mit einem Molekulargewicht von 2 bis 3 Millionen, CARBOPOL 934 von GOODRICH CHEMICAL CO.	1,5	g
	Alkohol (96 °)	11	g
	2-Butoxy-äthanol	5	g
20	Trimethylcetylammmoniumbromid	1	g
	Äthylendiamintetraessigsäure TRILON B	0,1	g
	Ammoniak (22 °Be)	10	g
	Thioglycolsäure	0,2	g
	Wasser, soviel wie nötig auf	100	g

25

Der pH des Mittels ist 10.

Zum Zeitpunkt der Anwendung fügt man 100 g Wasserstoffperoxyd mit 6 % zu.

30

Trägt man diese Mischung 25 Minuten lang bei 30 °C auf strohgelb entfärbtes Haar auf, so verleiht sie diesem nach Spülen und Shampooonieren eine kastanienbraune Färbung.

35

1

Beispiel 29

5 Man stellt folgendes Färbemittel her:

	1-((2',5'-Diamino)phenoxy)-3-amino-2-propanol-trihydrochlorid	0,306 g
10	(2,4-Diamino)phenyl-8-hydroxypropyläther-dihydrochlorid	0,255 g
	Nonylphenol, oxyäthyleniert mit 4 Mol Äthylenoxyd, CEMULSOL NP ₄ von RHONE POULENC	12 g
	Nonylphenol, oxyäthyleniert mit 9 Mol Äthylenoxyd, CEMULSOL NP ₉ von RHONE POULENC	15 g
15	Oleinalkohol, oxyäthyleniert mit 2 Mol Äthylenoxyd	1,5 g
	Oleinalkohol, oxyäthyleniert mit 4 Mol Äthylenoxyd	1,5 g
	Propylenglycol	6 g
20	Äthylendiamintetraessigsäure, unter der Bezeichnung "TRILON B" vertrieben	0,12 g
	Ammoniak (22 °Be)	11 g
	Thioglycolsäure	0,6 g
	Wasser, soviel wie nötig auf	100 g

25

Der pH des Mittels ist 9,9.

Zum Zeitpunkt der Anwendung fügt man 100 g 6-%iges Wasserstoffperoxyd zu.

30

Trägt man diese Mischung 30 Minuten bei 28 °C auf zu 90 % natürlich weißes Haar auf, so verleiht sie diesem nach Spülen und Shampooieren eine frische blaue Färbung.

35

Beispiel 30

5 Man stellt folgendes Färbemittel her:

	1-[(2',4'-Diamino) phenoxy]-3-amino-2-propanol-trihydrochlorid	0,25	g
	p-Phenylendiamin	0,088	g
10	Oleinalkohol, oxyäthyleniert mit 2 Mol Äthylenoxyd	4,5	g
	Oleinalkohol, oxyäthyleniert mit 4 Mol Äthylenoxyd	4,5	g
	Ölsäureamid, oxyäthyleniert mit 12 Mol Äthylenoxyd, ETHOMEEN TO ₁₂ von ARMOUR HESS	4,5	g
15	Kokosfettsäurendiäthanolamide	9	g
	Propylenglycol	4	g
	2-Butoxy-äthanol	8	g
20	Äthanol (96 °)	6	g
	Diäthylen-triamin-pentaessigsäure-pentanatriumsalz, MASQUOL DTPA	2	g
	Thioglycolsäure	0,5	g
	Ammoniak mit 22 °Be	10	g
25	Wasser, soviel wie erforderlich für	100	g

Der pH des Mittels ist 10,3.

30 Zum Zeitpunkt der Anwendung gibt man 85 g 6-%-iges Wasserstoffperoxyd zu.

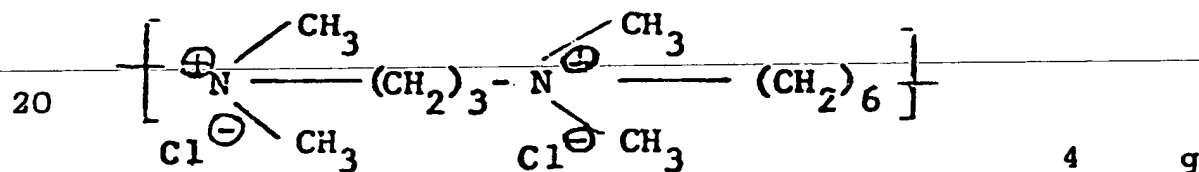
Trägt man diese Mischung 25 Minuten bei 30 °C auf zu 90 % natürlich weißes Haar auf, so verleiht sie diesem nach Spülen und Shampooieren eine nachtblaue Färbung.

1

Beispiel 31

5 Man stellt folgendes Färbemittel her:

	1-[(2',4'-Diamino)phenoxy]-3-amino-2-propanol-trihydrochlorid	0,12 g
	p-Aminophenol	0,043 g
10	Cetylstearylalkohol ALFOL C16/18 von CONDEA	19 g
	2-Octyl-dodecanol, EUTANOL G von HENKEL	4,5 g
	Cetylstearylalkohol mit 15 Mol Äthylenoxyd, MERGITAL CS 15/E von HENKEL	2,5 g
15	Ammoniumlaurylsulfat mit 30 % Wirkstoff	12 g
	Kationisches Polymeres mit folgenden wiederkehrenden Einheiten:	



	Benzylalkohol	2 g
	Ammoniak (22 °Be)	11 g
25	Äthylendiamintetraessigsäure, TRILON B	1 g
	Natriumsulfit	1.2 g
	Wasser, soviel wie nötig auf	100 g

Der pH des Mittels ist 10.

30

Zum Zeitpunkt der Anwendung gibt man 75 g 6-ßiges Wasserstoffperoxyd zu.

35

Trägt man diese Mischung 20 Minuten bei 28 °C auf entfärbtes Haar auf, so verleiht sie diesem nach Spülen und Shampooonieren eine champagner-rosa-farbene Tönung.

1

Beispiel 32

5 Man stellt folgendes Färbemittel her:

	1-[(2',4'-Diamino)phenoxy]-3-amino-2-propanol-trihydrochlorid	0,05 g
	Resorcin	0,15 g
10	m- Aminophenol	0,085 g
	2-Methyl-5-N-ß-hydroxyäthylamino-phenol	0,09 g
	p-Phenylendiamin	0,1 g
	2-Amino-3-nitro-phenol	0,405 g
15	3-Nitro-4-amino-6-methyl-N-ß-aminoäthyl-anilin	0,08 g
	Acrylsäurepolymerisat mit einem Molekulargewicht von 2 bis 3 Millionen, CARBOPOL 934 von GOODRICH CHEMICAL CO	1,5 g
	Alkohol (96%)	11 g
20	2-Butoxy-äthanol	5 g
	Trimethylcetylammoniumbromid	1 g
	Äthylendiamintetraessigsäure TRILON B	0,1 g
	Ammoniak (22 °Be)	10 g
	Thioglycolsäure	0,2 g
25	Wasser, soviel wie erforderlich auf	100 g

Der pH des Mittels ist 10,3.

30 Zum Zeitpunkt der Anwendung gibt man 100 g 6 %-iges Wasserstoffperoxyd zu.

35 Trägt man diese Mischung 30 Minuten bei 28 °C auf strohgelb entfärbtes Haar auf, so verleiht sie diesem nach Spülen und Shampooonieren eine mittelbraun-kupferrote Färbung.

1

Beispiel 33

5 Man stellt folgendes Färbemittel her:

	1-[(3'-Methylamino-4'-nitro)phenoxy]-3-amino- 2-propanol-monohydrochlorid	0,3	g
	3-Nitro-4-amino-6-methyl-N-8'-hydroxy- 10 Äthyl-anilin	0,8	g
	1,4,5,8-Tetraamino-anthrachinon	0,06	g
	2-Butoxy-Äthanol	10	g
	Hydroxyäthylcellulose, CELLOSIZ WPO3 von UNION CARBIDE	2	g
15	Dimethyl,alkyl,hydroxyäthyl-ammonium- bromid (Alkyl = Talgderivat)	2	g
	Ammoniak (mit 5 %)	1	g
	Wasser, soviel wie nötig auf	100	g

20 Der pH des Mittels ist 7.

Trägt man diese Mischung 20 Minuten bei 30 °C auf
entfärbtes Haar auf, so verleiht sie diesem nach
Spülen und Shampooieren eine hell kupferfarbene

25 Färbung.

Beispiel 34

Man stellt folgendes Färbemittel her:

30

	1-[(3'-Methylamino-4'-nitro)phenoxy]-2-amino- propanol-monohydrochlorid	1	g
	2-Butoxy-Äthanol	10	g
	Cetylstearylalkohol, unter der Bezeichnung		
35	ALFOL C16/18 von CONDEA verkauft	8	g

1

	Natriumcetylstearylsulfat, als CIRE DE		
	LANETTE von HENKEL vertrieben	0,5	g
5	Äthoxyliertes Ricinusöl, unter der Handels- bezeichnung "CEMULSOL B" von RHONE POULENC vertrieben	1	g
	Ölsäurediäthanolamid	1,5	g
	Triäthanolamin (in 20 %-iger Lösung)	2	g
10	Wasser, soviel wie erforderlich auf	100	g

Der pH des Mittels ist 7,5.

- Trägt man diese Mischung 30 Minuten ^{bei 28 °C} auf entfärbtes Haar
 15 auf, so verleiht sie diesem nach Spülen und Shampooonieren
 eine Färbung 4,5 Y 8,5/13 (nach Munsell)

Beispiel 35

20	Man stellt folgendes Färbemittel her:		
	1-[(2',4'-Diamino)phenoxy]-3-dimethylamino- 2-propanol-monohydrat-trihydrochlorid	0,836	g
	p-Phenylendiamin	0,256	g
25	Nonylphenol mit 4 Mol Äthylenoxyd, CEMULSOL NP4 von RHONE POULENC	21	g
	Nonylphenol mit 9 Mol Äthylenoxyd CEMULSOL NP 9, RHONE POULENC	24	g
	Oleinsäure	4	g
30	2-Butoxy-äthanol	3	g
	Äthanol (96°)	10	g
	Pentanatriumsalz der Diäthylentriamin- pentaessigsäure, MASQUOL DTPA	2,5	g
	Thioglycolsäure.	0,6	g
35	Ammoniak (mit 22 °Be)	10	g
	Wasser, soviel wie nötig auf	100	g

- 70 -

- 87 -

1

Der pH des Mittels ist 10,2.

- 5 Zum Zeitpunkt der Anwendung gibt man 120 g Wasserstoffperoxyd mit 6 % hinzu.

- Trägt man diese Mischung 25 Minuten bei 28 °C auf.
zu 90 % natürlich weißes Haar auf, so verleiht sie
10 diesem, nach Spülen und Shampooonieren eine nachtblaue Färbung.

Beispiel 36

15

Man stellt folgendes Färbemittel her:

Chlor-[2-hydroxy-(2',4'-diamino)-3-phenoxy]-
propyltrimethylammonium-dihydrochlorid-

20	semihydrat	0,35	g
	p-Phenylendiamin	0,108	g
	Nonylphenol, oxyäthyleniert mit 4 Mol		
	Äthylenoxyd, REMCOPAL 334 von GERLAND	21	g
	Nonylphenol, oxyäthyleniert mit 9 Mol		
25	Äthylenoxyd, REMCOPAL 349 von GERLAND	24	g
	Oleinsäure	4	g
	2-Butoxy-äthanol	3	g
	Äthanol (mit 96 °)	10	g
	Pentanatriumsalz der Diäthylentriamin-		
30	pentaessigsäure, MASQUOL DTPA	2,5	g
	Natriumbisulft (35 °Be)	1	g
	Ammoniak (mit 22 °Be)	10	g
	Wasser, soviel wie erforderlich auf	100	g

- 35 Der pH des Mittels ist 10.

1

Zum Zeitpunkt der Anwendung gibt man 100 g 6-%iges Wasserstoffperoxyd zu.

- 5 Trägt man diese Mischung 20 Minuten bei 30 °C auf zu 90 % natürlich weiße Haare auf, so verleiht sie diesen nach Spülen und Shampooieren eine blaugraue Färbung.

10 B e i s p i e l 37

Man stellt folgendes Färbemittel her:

1-[(2',4'-Diamino)phenoxy]-3-dimethylamino-			
15	2-propanol-trihydrochlorid-monohydrat	0,35	g
	p-Aminophenol	0,109	g
Acrylsäurepolymerisat mit einem Molekulargewicht von 2 bis 3 Millionen, CARBOPOL 934 von GOODRICH CHEMICAL CO			
		3	g
20	Äthanol (96 °)	11	g
	2-Butoxyäthanol	5	g
	Trimethylcetylammoniumbromid	2	g
	Äthylendiamintetraessigsäure "TRILON B"	0,2	g
	Ammoniak (22 °Be)	10	g
25	Natriumbisulfit (35 °Be)	1	g
	Wasser, soviel wie erforderlich für	100	g

Der pH des Mittels ist 9,8.

- 30 Zum Zeitpunkt der Anwendung gibt man 100 g 6 %-iges Wasserstoffperoxyd zu.

- Trägt man diese Mischung 25 Minuten bei 28 °C auf bis zu weiß entfärbtes Haar auf, verleiht sie diesem nach
35 Spülen und Shampooieren eine rosafarbene Nuance mit Goldschimmer.

1

Beispiel 38

Man stellt folgendes Färbemittel her:

5

1-[(2',4'-Diamino)phenoxy]-3-dimethylamino-

2-propanol-trihydrochlorid-monohydrat 0,13 g

p-Phenylendiamin 0,08 g

p-Aminophenol 0,16 g

10 Resorcin 0,13 g

m-Aminophenol 0,09 g

2-Methyl-5-N-β-hydroxyäthylamino-phenol 0,1 g

3-N-Methylamino-4-nitro-phenoxyäthanol 0,03 g

Oleinalkohol, oxyäthyleniert mit 2 Mol

15 Äthylenoxyd 4,5 g

Oleinalkohol, oxyäthyleniert mit 4 Mol

Äthylenoxyd 4,5 g

Oleinamin, oxyäthyleniert mit 12 Mol

Äthylenoxyd, ETHOMEEN TO₁₂ von ARMOUR HESS 4,5 g

20 Kokosfettsäurendiäthanolamide 9 g

Propylenglycol 4 g

2-Butoxy-äthanol 8 g

Äthanol (96°) 6 g

Pentanatriumsalz der Diäthylentriamin-

25 pentaessigsäure, MASQUOL DTPA 2 g

Hydrochinon 0,15 g

Natriumbisulfitlösung (35 °Be) 1,3 g

Ammoniak (mit 22 °Be) 10 g

Wasser, soviel wie erforderlich auf 100 g

30

Der pH des Mittels ist 10.

Zum Zeitpunkt der Anwendung gibt man 120 g 6 %-iges Wasserstoffperoxyd zu.

35

Trägt man diese Mischung 25 Minuten bei 28 °C auf bis zu 90 % natürlich weißes Haar auf, so verleiht sie

... nach Spülen und Shampooieren eine haselnuß-

1

Beispiel 39

Man stellt folgendes Färbemittel her:

5

1-[(2',4'-Diamino)phenoxy]-3-dimethylamino-

2-propanol-trihydrochlorid-monohydrat 0,25 g

p-Phenylendiamin 0,4 g

p-Aminophenol 0,6 g

10 2-Methyl-resorcin 0,4 g

2-Methyl-5-N-8-hydroxyäthylamino-phenol 0,25 g

2-Amino-3-nitro-phenol 0,2 g

Nonylphenol, oxyäthyleniert mit 4 Mol

Äthylenoxyd, REMCOPAL 334 von GERLAND 21 g

16 Nonylphenol, oxyäthyleniert mit 9 Mol

Äthylenoxyd, REMCOPAL 349 von GERLAND 24 g

Oleinsäure 4 g

2-Butoxy-äthanol 3 g

Äthanol (96 °) 10 g

20 Pentanatriumsalz von Diäthylen-triamin-

pentaessigsäure, MASQUOL DTPA 2,5 g

Natriumbisulfitlösung (35 °Be) 1 g

Ammoniak (22 °Be) 10 g

Wasser bis auf 100 g

25

Der pH der Mittels ist 10,1.

Zum Zeitpunkt der Anwendung gibt man 120 g 6 %-iges Wasserstoffperoxyd zu.

30

Trägt man diese Mischung 15 Minuten bei 30 °C auf bis auf strohgelb entfärbtes Haar auf, so verleiht sie diesem nach Spülen und Shampooonieren ein kupfriges Kastanienbraun.

35

- 74 -

- 54 -

1

Beispiel 40

Man stellt folgendes Färbemittel her:

5

1-[(2',4'-Diamino)phenoxy]-3-dimethylamino-

2-propanol-trihydrochlorid-monohydrat

0,075 g

p-Phenylendiamin

0,20 g

N,N-di-β-Hydroxyäthyl-p-phenylendiamin-

10 dihydrochlorid

0,09 g

N-Methyl-p-aminophenol-sulfat

0,115 g

2-Methylresorcin

0,3 g

m-Aminophenol

0,085 g

1-Amino-2-nitro-4-N-β-hydroxyäthylamino-

15 5-methyl-benzol

0,18 g

(3-Nitro-4-N-β-aminoäthylamino)-phenoxy-
äthanol

0,15 g

Cetylstearylalkohol, ALFOL C16/18E von
CONDEA

8 g

20 Natriumcetylstearylsulfat, als CIRE DE
LANETTE von HENKEL vertrieben

0,5 g

oxyäthyleniertes Ricinusöl, CEMULSOL B
von RHONE POULENC

1 g

Ölsäure-diäthanolamid

1,5 g

25 Diäthylentriamin-pentaessigsäure-penta-
natriumsalz, MASQUOL DTPA

2,5 g

Mercaptobernsteinsäure

0,3 g

Ammoniak mit 22 °Be

11 g

Wasser, soviel wie nötig auf

100 g

30

Der pH des Mittels ist 9,3.

Zum Zeitpunkt der Anwendung gibt man 100 g 6-%-iges
Wasserstoffperoxyd zu. Trägt man diese Mischung 25 Minuten,
35 bei 25 °C auf zu 90 % natürlich weißes Haar auf, so
verleiht sie diesem, nach Spülen und Shampooieren

1 Beispiel 41

Man stellt folgendes Färbemittel her:

5	2-Hydroxy-(2',4'-diamino)-3-phenoxy-propyl-trimethylammoniumchlorid-dihydrochlorid-semihydrat	0,1	g
	p-Toluyldiamin-dihydrochlorid	0,085	g
	p-Aminophenol	0,155	g
10	Resorcin	0,08	g
	m-Aminophenol	0,09	g
	2-Methyl-5-N-8-hydroxyäthylamino-phenol	0,1	g
	Acrylsäurepolymerisat mit einem Molekulargewicht von 2 bis 3 Millionen, CARBOPOL 934		
15	von GOODRICH CHEMICAL CO	1,5	g
	Äthanol (mit 96 °)	11	g
	2-Butoxy-äthanol	5	g
	Trimethylcetylammmoniumbromid	1	g
	Äthylendiamintetraessigsäure, TRILON B	0,1	g
20	Ammoniak (22 ° Be)	10	g
	Thioglycolsäure	0,2	g
	Wasser bis auf	100	g

Der pH des Mittels ist 9,9.

25

Zum Zeitpunkt der Anwendung gibt man 100 g Wasserstoffperoxyd, 6-%ig, zu.

Trägt man diese Mischung 25 Minuten bei 28 °C auf
30 zu 90 % natürlich weißes Haar auf, so verleiht sie diesem nach Spülen und Shampooieren eine haselnußbraune Färbung.

Selbstverständlich sind die oben aufgeführten Ausführungs-
35 formen in keiner Weise einschränkend und können verändert werden, ohne den Rahmen der Erfindung zu